

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Perylenfarbstoffe mit lateraler heterocyclischer Ringerweiterung



Simon Kinzel
aus
Tübingen

2010

Dissertation zur Erlangung
des Doktorgrades

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Perylenfarbstoffe mit lateraler heterocyclischer Ringerweiterung

Simon Kinzel

aus

Tübingen

2010

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung der Ludwig-Maximilians-Universität München vom 29. Januar 1998 von Herrn Professor Dr. Heinz Langhals betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 08.04.2010

Simon Kinzel

Dissertation eingereicht am: 08.04.2010

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Langhals
2. Gutachter: Prof. Dr. Paul Knochel

Mündliche Prüfung am: 31.05.2010

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 2007 bis April 2010 unter der Anleitung von Prof. Dr. Heinz Langhals am Department für Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Ich möchte Herrn Langhals für die interessante Themenstellung und seine gute und geduldige Beratung in den größeren und kleineren fachlichen Problemen danken. Dies gilt auch dem mir entgegen gebrachten Vertrauen mit einem richtigen Maß an wissenschaftlicher und forschender Freiheit zur rechten Zeit.

Herrn Prof. Dr. Paul Knochel danke ich für die Übernahme des Koreferats, gerade in Anbetracht seiner zeitlich sehr angespannten Situation.

Besonderer Dank gilt auch meinen KollegInnen im Arbeitskreis, die für eine stets anregende und produktive Arbeitsatmosphäre gesorgt haben. Besonders mit Herr Andreas Esterbauer und Herr Dr. Armin Pfreintner hatte ich einen interessanten fachlichen Austausch, der manchmal auch die Bereitstellung von Ideen und Chemikalien beinhaltete.

Im Laufe der Zeit hat sich insbesondere mit Frau Ana Varja und Herr Dr. Tim Pust eine Freundschaft entwickelt, die über eine reine kollegiale Beziehung hinaus geht und mit Herrn Tim Pust habe ich so manches Gefecht in den verschiedensten Bereichen und Sportarten geschlagen und hatte eine angenehme Abwechslung von der Arbeit im Labor.

Der guten und zielgerichteten Zusammenarbeit mit meinem ehemaligen Kollegen Dr. Andreas Obermeier und unserem gemeinsamen "obisim"-Projekt habe ich den Startschuss in weite Teile meiner hier vorgestellten Forschung zu verdanken. Manche Ergebnisse wären allein und ohne dieses Zwiegespräch sicher nicht möglich gewesen.

Auch meinen Praktikanten Frau Qinqin Yu, Frau Desiree Stichnoth und Herr Jens Prescher gilt mein Dank für ihre fleißige und interessierte Mitarbeit und dem Vorantreiben meiner Forschung durch ihre Neugier.

Allen Mitarbeitern des Departments Chemie danke ich für die Unterstützung bei meiner Dissertation und ihrem fachlichen und zeitlichen Engagement. Insbesondere Herr Dr. David Stephenson und Frau Claudia Dubler von der NMR-Spektroskopie, Frau Sonja Kosak, Herr Armin

Andres und Herr Dr. Werner Spahl von der Massenspektrometrie und Frau Gertraud Käser und Herr Robert Eicher im mikroanalytischen Labor haben mich meist schnell und zeitnah mit den notwendigen Daten versorgt.

Meinen Eltern Klaus und Gaby Kinzel, meinen Brüdern Andreas und Mathias Kinzel, meinen Großeltern Manfred und Else Kersten möchte ich besonders danken, ohne deren Unterstützung, auch in schwierigen Phasen des Studiums und der Promotion, und auch ohne deren finanzielle Hilfe mir mein Studium nicht möglich gewesen wäre.

Als letztes möchte ich meiner Frau Birgit Kinzel den größten Dank aussprechen. Sie war im Studium und während der Promotion stets mein Fels in der Brandung und hatte viel Verständnis und Geduld in allen Phasen, die auch so manchen längeren Arbeitstag beinhalteten. Zudem hat sie mir mit der Geburt unseres Sohnes Paul Moritz das größte Geschenk bereitet.

Simon Kinzel

Für meine Frau Birgit und meinen Sohn Paul Moritz

*„In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern,
die am Rande des Wissens hier und da einen Kiesel aufheben,
während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.“*

Isaac Newton (1643 - 1727)

1 Allgemeiner Teil.....	1
<i>1.1 Einleitung.....</i>	<i>1</i>
<i>1.2 Lösliche Perylenfarbstoffe.....</i>	<i>2</i>
<i>1.3 Langwellig absorbierende Perylenfarbstoffe.....</i>	<i>3</i>
<i>1.3.1 Perylenbisimide mit lateraler heterocyclischer Ringerweiterung.....</i>	<i>5</i>
<i>1.4 Problemstellung.....</i>	<i>7</i>
2 Theoretischer Teil.....	9
<i>2.1 Synthese und endgültige Strukturaufklärung der Perylenfarbstoffe mit lateraler heterocyclischer Ringerweiterung.....</i>	<i>10</i>
<i>2.1.1 Untersuchung der Synthese der Perylenfarbstoffe mit lateraler heterocyclischer Ringerweiterung.....</i>	<i>10</i>
<i>2.1.2 Endgültige Strukturaufklärung der Perylenfarbstoffe mit lateraler Ringerweiterung.....</i>	<i>12</i>
<i>2.2 Synthese lateral heterocyclisch erweiterter Perylenfarbstoffe mit unterschiedlichen Resten.....</i>	<i>25</i>
<i>2.2.1 Farbstoffe mit Variation des optischen Verhaltens.....</i>	<i>25</i>
<i>2.2.2 Farbstoffe mit Ankergruppen für Folgereaktionen.....</i>	<i>30</i>

2.2.3 Lateral bromphenylimidazolerweiterte Perylenfarbstoffe in metallorganischen Kupplungsreaktionen.....	34
2.3 Alkylierung des Imidazolstickstoffatoms der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe.....	40
2.3.1 Substitutionsreaktionen mit Benzylhalogeniden.....	40
2.3.2 Substitutionsreaktionen mit aliphatischen Halogeniden.....	45
2.3.3 Substitutionsreaktionen mit terminal funktionalisierten aliphatischen Halogeniden.....	47
2.4 Untersuchung von Substitutionsreaktionen am Perylenkern der Farbstoffe mit lateraler heterocyclischer Ringerweiterung und Reaktionen mit Veränderungen des Perylengrundkörpers.....	52
2.4.1 Einseitige Verseifung von 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo-[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon	52
2.4.2 Diels-Alder-Reaktion von 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo-[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,10,12-(2H,11H)-tetraon mit Maleinsäureanhydrid.....	57
2.4.2 Selektive elektrophile Bromierung von 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,10,12-(2H,11H)-tetraon.....	62
2.5 Ausgewählte Anwendungen der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe in der Nanotechnologie.....	66

2.5.1 Bildung von wasserlöslichen Nanopartikeln durch eine polymeranaloge Reaktion.....	66
2.5.2 Bildung makroskopischer Pigmente und Nanopartikel durch Hydrosilylierung.....	72
2.6 Bichromophore Systemen auf Basis der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe.....	78
2.6.1 Synthese von bichromophoren Systeme über nucleophile Substitutionsreaktionen.....	79
2.6.2 Synthese von bichromophoren Systemen über übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen.....	87
2.6.2.1 Synthese von bichromophoren Systemen über Sonogashira-Reaktion.....	88
2.6.2.2 Synthese von bichromophoren Systemen über 1.3-Dipolare Cycloadditionen.....	93
2.6.2.3 Synthese von symmetrischen bichromophoren Systemen.....	97
2.6.2.4 Synthese von bichromophoren Systemen mit Variation der Orientierung der Übergangsdipolmomente.....	102
2.6.2.5 Synthese von bichromophoren Systemen mit entarteter Absorption.....	109
2.7 Verallgemeinerung der lateralen heterocyclischen Ringerweiterung mit anderen Farbstoffsystemen.....	116

2.7.1 Laterale heterocyclische Ringerweiterung von Naphthalinbisimide.....	116
2.7.2 Versuch der lateralen heterocyclische Ringerweiterung von weiteren desaktivierten Farbstoffsystemen.....	125
2.8 Darstellung alkynylverbrückter Perylenmonoimidbichromophore und Untersuchung deren optischen Verhaltens.....	129
2.9 Synthese und Charakterisierung hydroxylierter Perylenmonoimid- spezies und deren Derivate.....	136
2.9 Synthese und Charakterisierung hydroxylierter Perylenmonoimid- spezies und deren Derivate.....	136
2.10 Untersuchung des Temperatureinflusses auf die optischen Eigenschaften von Farbstoffen auf Basis der Perylenbisimide der Vergleich mit anderen Farbstoffen.....	142
3 Zusammenfassung.....	151
4 Experimenteller Teil.....	156
4.1 Allgemeine Arbeitstechniken.....	156
4.2 Analytik.....	157
4.3 Synthese und endgültige Strukturaufklärung der Perylenfarbstoffe mit lateral heterocyclischer Ringerweiterung.....	160
4.4 Synthese lateral heterocyclisch erweiterter Perylenfarbstoffe mit unterschiedlichen Resten.....	169

4.4.1 Farbstoffe mit Variation des optischen Verhaltens.....	169
4.4.2 Farbstoffe mit Ankergruppen für Folgereaktionen.....	180
4.4.3 Untersuchung der Reaktivität der Bromphenylimidazolfarbstoffe in metallorganischen Kupplungsreaktionen.....	191
4.5 Alkylierung des Stickstoffatoms der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe.....	200
4.5.1 Substitutionsreaktionen mit Benzylhalogeniden.....	200
4.5.2 Substitutionsreaktionen mit aliphatischen Halogeniden.....	218
4.5.3 Substitutionsreaktionen mit terminal funktionalisierten aliphatischen Halogeniden.....	234
4.6 Untersuchung von Substitutionsreaktionen am Perylenkern und Reaktionen mit Veränderungen des Perylengrundkörper.....	247
4.7 Ausgewählte Anwendungen der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe in der Nanotechnologie.....	259
4.8 Bichromophore Systeme auf Basis lateral heterocyclisch erweiterter Perylenfarbstoffe.....	263
4.9 Verallgemeinerung der lateralen heterocyclischen Ringerweiterung mit anderen Farbstoffsystemen.....	308
4.10 Darstellung alkynylverbrückter Perylenmonoimidbichromophore und Untersuchung deren optischen Verhaltens.....	319

<i>4.11 Synthese und Charakterisierung hydroxylierter Perylenmonoimid- spezies und deren Derivate.....</i>	<i>331</i>
5. Anhang.....	1
<i>5.1 Nomenklatur der beschriebenen Verbindungen.....</i>	<i>1</i>
<i>5.2 Verwendete Einheiten und Abkürzungen.....</i>	<i>2</i>
<i>5.3 Abbildungsverzeichnis.....</i>	<i>4</i>
<i>5.5 Lebenslauf.....</i>	<i>8</i>

1 Allgemeiner Teil

1.1 Einleitung

Für die Menschen ist die Fähigkeit zu sehen eventuell der wichtigste der fünf Sinne. Farben und Farbstoffe spielen deshalb seit jeher eine wichtige Rolle im Leben der Menschheit und werden vor allem im ästhetischen Bereich, bei der Gestaltung und Verzierung von Gebrauchsgegenständen oder als Malerfarbe für Bilder verwendet.

Aus chemischer Sicht ist es exakter, *Farbmittel* als Überbegriff für alle farbgebenden Substanzen zu verwenden, da man unter dem Begriff *Farbstoff* nur in ihrem Anwendungsmedium lösliche meist organische Verbindungen versteht. Hiervon unterschieden werden die *Pigmente*, die in ihrem Anwendungsmedium als weitgehend unlösliche Kristallite vorliegen.¹

Pigmente sind häufig anorganische Verbindungen, wie z.B. Zinnober (HgS) oder Mennige (Pb_3O_4) und zeichnen sich durch große Hitzebeständigkeit und chemische Inertheit aus. Als Hauptanwendungsgebiete werden sie in Anstrichfarben, Lacken, Druckfarben, Künstlerfarben oder bei der Einfärbung von Kunststoffen und Kerzen verwendet.²

Im Bereich der Farbstoffe gab es im Altertum ausschließlich eine begrenzte Anzahl von Naturfarbstoffen, wie z.B. Indigo, Purpur oder Karmin, und damit auch eine begrenzte Anzahl der möglichen Farben. Erst durch die Entdeckung synthetischer Farbstoffe wurde dieses Spektrum erweitert und sorgte für den Durchbruch der Farbstoffchemie. Farbstoffe, eingefärbte Textilien und Materialien wurden so für den Menschen allgemein zugänglich und finanziell erschwinglich.

Inzwischen haben die synthetischen Farbstoffe - bis auf Spezialanwendungen - die Naturfarbstoffe vollständig vom Markt verdrängt. Auch ursprünglich als Naturfarbstoff eingesetzte Substanzen wie Indigo werden heutzutage synthetisch hergestellt.³

Als erster synthetisch hergestellter Farbstoff gilt die Pikrinsäure (*Woulfe*, 1771), der dann vor allem in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wichtige und auch heute noch verwendete Farbstoffe und Farbstoffklassen folgten. Als Beispiele wären hier als Farbstoffklassen die Azofarbstoffe, die Triphenylmethanfarbstoffe oder die Anthrachinonfarbstoffe zu nennen.

Heutzutage rücken immer mehr solche Farbstoffe in den Fokus der Forschung, die sich über ihre grundlegenden Anwendungsgebiete der Textilfärbung, der Malerei und der reinen ästhetischen

Anmutung hinaus erheben und eine technische Applikation haben. Diese sog. "*Funktionellen Farbstoffe*" werden auf spezifische Anforderungen maßgeschneidert und man findet sie beispielsweise in Farbstofflasern, Solarkollektoren und als Markierungsreagenzien.

In dieser Arbeit wird die Klasse der Perylenfarbstoffe untersucht, die bereits in vergangenen Arbeiten ein hohes Potential als Grundlage für solche "*Funktionelle Farbstoffe*" bewiesen haben.

1.2 Lösliche Perylenfarbstoffe

Perylenfarbstoffe wurden erstmalig 1913 von Kardos⁴ entdeckt und wurden lange Zeit aufgrund mangelnder Löslichkeit nur als Pigmente oder als Küpfenfarbstoffe für Textilien verwendet. Im Jahre 1959 gelang Geissler und Remy erstmals die Synthese löslicher Perylenfarbstoffe und die Entdeckung ihres Einsatzgebiets als Fluoreszenzfarbstoffe.⁵

Fluoreszierende Perylenfarbstoffe werden meist ausgehend von dem nicht fluoreszierenden Pigment Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**) durch die Umsetzung mit primären Aminen synthetisiert. Um zu einem Optimum in der Löslichkeit und einer Verhinderung der Aggregationstendenz zu gelangen, haben sich sperrige Substituenten, wie z.B. 2,5-Di(*tert*-butyl)phenylsubstituenten⁶ oder, wie in Abbildung 1 zu sehen, rein aliphatische Substituenten auf Basis symmetrischer *sec*-Alkylgruppen⁷ bewährt. Diese besitzen bevorzugt gleichlange Kettensegmente, da ansonsten stereogene Zentren erzeugt werden und es zur Bildung von Diastereomerenpaaren kommt, die unter anderem die Aufreinigung und Charakterisierung erschweren. Nachfolgend ist exemplarisch die Synthese des Perylenbisimids **S-13** dargestellt, das in der Literatur und auch in dieser Arbeit als Fluoreszenzstandard bei der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten verwendet wird.⁸

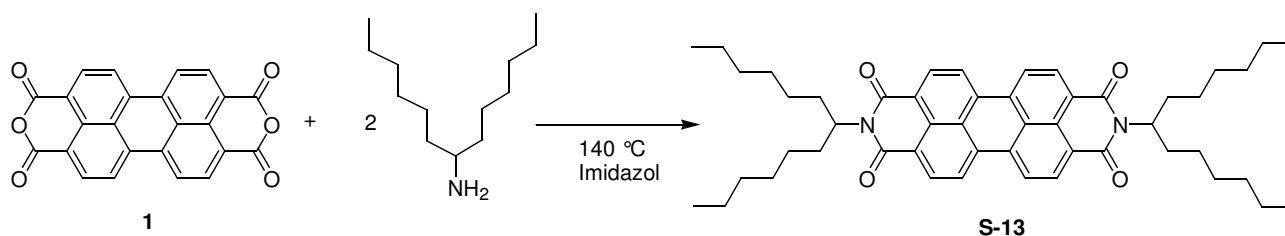


Abbildung 1: Synthese von 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**S-13**)

Die Art der Substituenten hat dabei keinen Einfluss auf die Absorptionseigenschaften, da nach quantenchemischen Berechnungen entlang der *N-N*-Achse des Perylenmoleküls sowohl im HOMO als auch im LUMO eine Knotenebene liegt und die *N*-Substituenten somit elektronisch vom Chromophor entkoppelt sind.⁹

Die Perylenfarbstoffe besitzen durch ihren hohen molaren Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 88000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) eine hohe Farbstärke und darüber hinaus hervorragende Lichtechtheit, hohe chemische und thermische Stabilität und sind dabei außerdem nur in sehr geringem Maße toxisch.^{10,11}

Perylenfarbstoffe werden neben ihrer Anwendung als Fluoreszenzstandard in der modernen Technologie in zahlreichen Einsatzgebieten verwendet. Sie sind beispielsweise einsetzbar in hochwertigen Dispersionsfarben, in Autolacken¹² und in Fluoreszenzsolarkollektoren.¹³ Darüber hinaus ist auch ihre Verwendung für optische Schalter¹⁴ und in der medizinischen Analytik^{15,16} Gegenstand aktueller Forschung.

1.3 *Langwellig absorbierende Perylenfarbstoffe*

Wie bereits erwähnt, führt eine Variation der Substituenten an den Stickstoffatomen der Imidfunktionen zu keiner Änderung der Absorptionseigenschaften. Um diese zu beeinflussen, bedarf es einer Variation des Substitutionsmusters am aromatischen Kern der Perylenfarbstoffe. Diese gelingt beispielsweise in einer Verlängerung des aromatischen Kerns um eine oder mehrere Naphthalineinheiten. Literaturbekannte Beispiele dieser auch als Perynaphthylenfarbstoffe bezeichneten Farbstoffklasse sind Terylenbisimid¹⁷ und Quaternarylenbisimid¹⁸.

Deren Synthese gelingt aber nur über aufwendige mehrstufige Synthesen mit teilweise hochtoxischen oder teuren Reagenzien und nur geringen Gesamtausbeuten. Eine weitere Problematik bei der Chemie der Terylenbisimide und Quaternarylenbisimide ist deren sukzessiv schlechter werdende Löslichkeit und abnehmende Fluoreszenzquantenausbeute, infolge der zunehmenden Größe ihres aromatischen Kerns und der daraus resultierenden Aggregationseffekte, die häufig auch als " *π -stacking*" bezeichnet werden.

Als zweite Strategie eine Variation des Absorptionsbereichs zu erreichen, wird eine Einführung von Donor- oder Akzeptorsubstituenten vorgenommen. Beispielsweise gelang unserer Gruppe durch eine Nitrierung die Synthese des Perylenfarbstoff **2** und eine Verschiebung der Absorption hin zu

kürzeren Wellenlängen¹⁹ und bei Perylenfarbstoff **3** durch die Einführung einer Hydroxylgruppe ein bathochromer Shift.²⁰

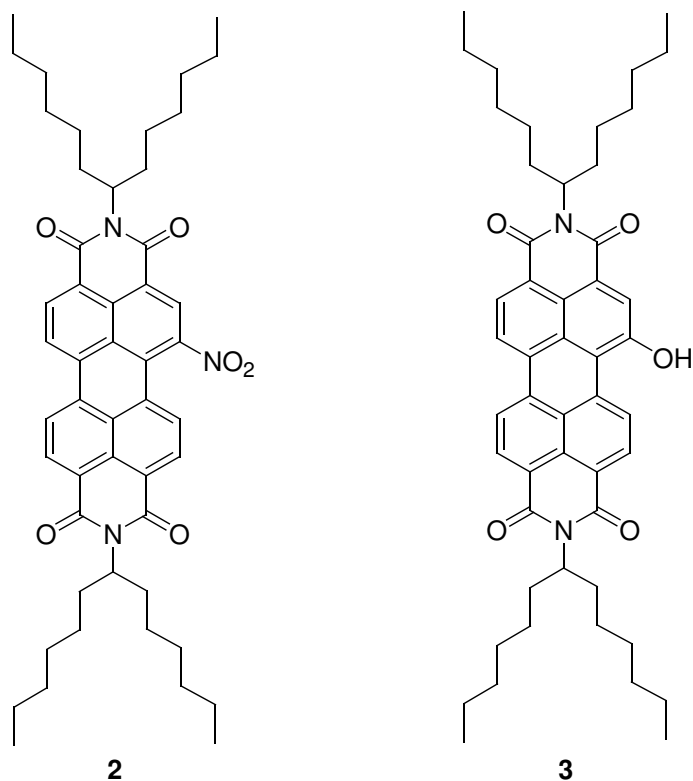
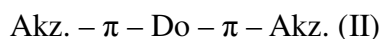
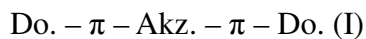


Abbildung 2: Beispiele für Perylenfarbstoffe mit veränderter Lage der Absorption

Eine systematische Kategorisierung solcher Variationen am aromatischen Kern gelingt durch die Farbstofftheorie von König²¹ und Ismalsky.²² Diese ist empirisch begründet und geht davon aus, dass viele Farbstoffe in ihrem chromophoren System eine Kombination aus Akzeptorsubstituenten (Akz.) und Donorsubstituenten (Do.) aufweisen, die über ein π -System miteinander verbunden sind.^{11,23} Es werden folgende Anordnungen unterschieden:



Die Perylenfarbstoffe auf Basis der Perylenbisimide entsprechen dabei dem zweiten Fall mit den Carbonylgruppen der Imidfunktionen als Akzeptorsubstituenten. Allerdings fehlt in der Grundstruktur ohne weitere Substituenten der zentrale Donor und man beobachtet eine verhältnismäßig kurzwellige Absorption. Führt man die Donorfunktion jedoch wie in Farbstoff **3**

ein, kommt es zu der bereits erwähnten bathochromen Verschiebung der Absorption.

1.3.1 Perylenbisimide mit lateraler heterocyclischer Ringerweiterung

Eine besonders interessante und einfache Methode zur Synthese von bathochrom verschoben absorbierenden Perylenfarbstoffen konnte erstmals von A. Obermeier in seiner Dissertation²⁴ und einem zugehörigen Patent²⁵ vorgestellt werden.

Hierbei wurde das Perylenbisimid **S-13** mit Natriumamid bei erhöhten Temperaturen von 165 °C in Benzonitril umgesetzt. Man gelangt zu Produkten, denen die in Abbildung 3 dargestellten Strukturen zugeordnet wurden mit je nach Reaktionsbedingungen unterschiedlichen Verhältnissen.

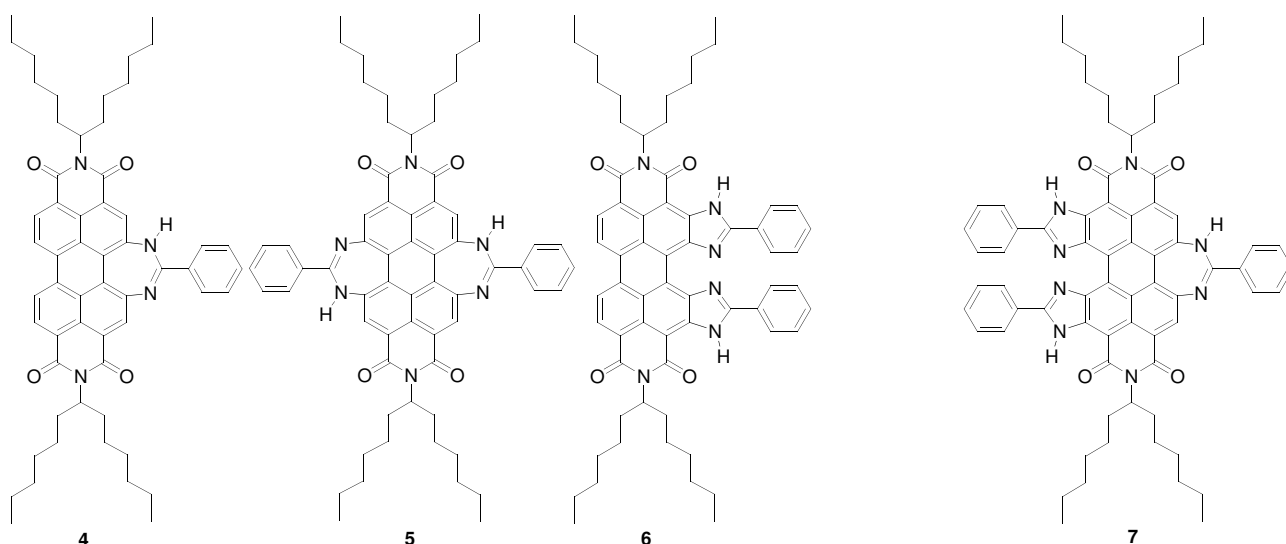


Abbildung 3: Einstufige Synthese von Perylenfarbstoffen mit lateraler Ringerweiterung nach A. Obermeier

Die Farbstoffe **4**, **5** und **6** besitzen interessante spektroskopische Eigenschaften mit einem breiten Absorptionsbereich ausgehend vom UV bis weit hinein in den sichtbaren Bereich und hohen Fluoreszenzquantenausbeuten von näherungsweise 100 % bei **4** und **5** beziehungsweise 80 % bei **6**. Mit hoch reinem Natriumamid und in hoch konzentrierter Lösung gelingt sogar die Erweiterung des chromophoren Systems von **6** um einen dritten Ring zu Farbstoff **7**. Dieser besitzt eine Fluoreszenz die bereits zu großen Teilen außerhalb des sichtbaren Bereichs liegt. Eine Übersicht der Absorptionskurven ist in Abbildung 4 dargestellt.

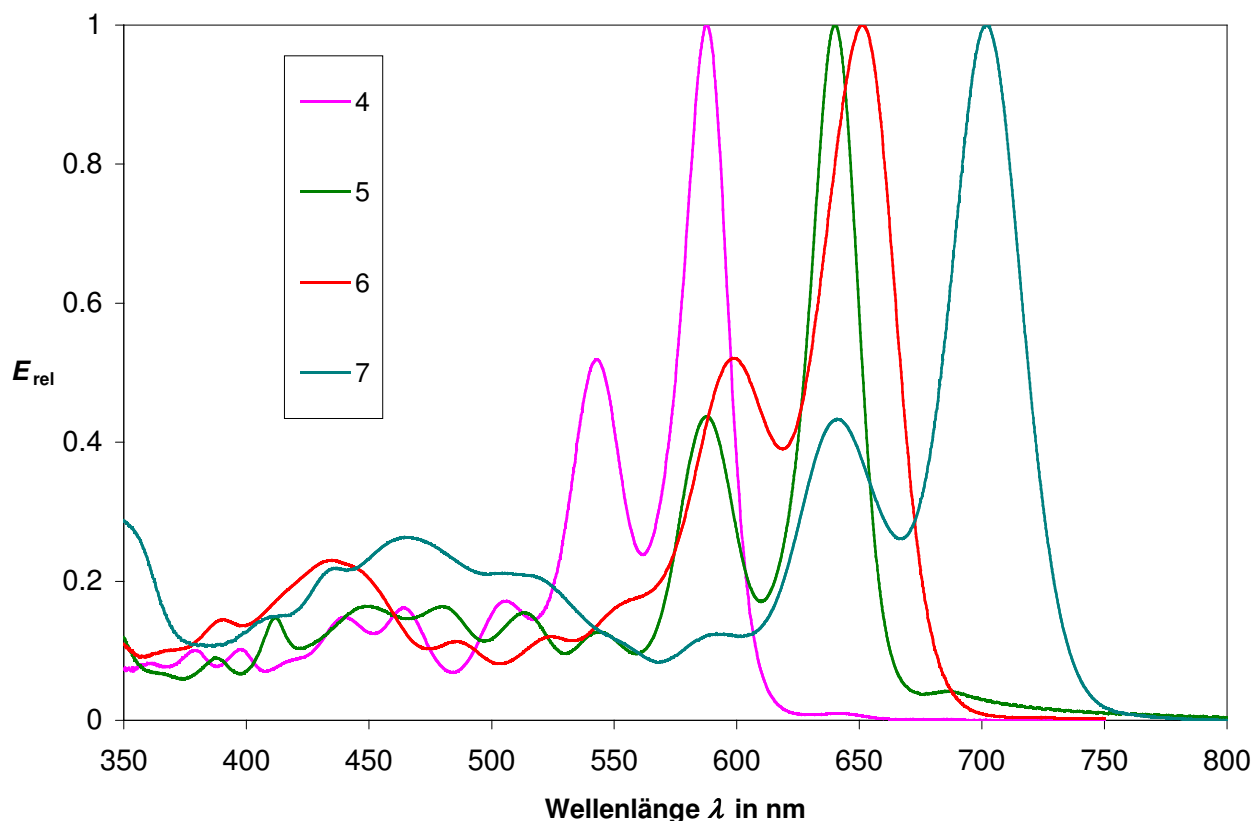


Abbildung 4: Übersicht Absorptionsspektren der Farbstoffe **4**, **5**, **6** und **7**

Aufgrund ihrer spektralen Eigenschaften mit einer langwelligeren Absorption und Fluoreszenz gepaart mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten sind die Farbstoffe besonders interessant für eine Anwendung in Fluoreszenzsolarkollektoren oder im Fall von **6** als Referenzmaterial für die Bestimmung des Chlorophyllgehalts in kommerziell angebauten Nutzpflanzen.

Neben Benzonitril als Reagenz ist die Synthese auch noch mit anderen aromatischen Nitrilen möglich. A. Obermeier setzte **S-13** anstatt mit Benzonitril mit 4-Methoxybenzonitril, 4-Dimethylaminobenzonitril und 2-Naphthonitril um und konnte die jeweiligen Derivate von **4** erhalten.

Eine erfolgreiche Produktbildung gelang auch mit anderen aliphatischen Substituenten an den Imidstickstoffatomen. Dies konnte exemplarisch am Beispiel des Bisdiisopropylmethylsubstituenten gezeigt werden.

Zudem gelang eine Methylierung des Stickstoffatoms des heterocyclischen Rings. Allerdings bedurfte es hierfür der Verwendung des hoch toxischen Dimethylsulfats. Mit dem etwas weniger

toxischen Methyljodid war eine Methylierung unter den gewählten Bedingungen nicht möglich.

A. *Obermeier* gelang es jedoch in seiner Forschungsarbeit nicht, die abgebildeten Strukturen der Farbstoffe zweifelsfrei zu beweisen, da außer der Bildung der Diazepinringe auch die Bildung von Phenylimidazolstrukturen denkbar wären. Aufgrund der geringen Unterschiede in den NMR-Spektren, der geringen Kristallisationsneigung der Perylenfarbstoffe und dem damit fehlenden Absolutnachweis über eine Kristallstruktur, konnte A. *Obermeier* die Diazepinostrukturen nur vermuten, weil hierfür tendenziell mehr spektroskopische Daten sprachen als für die andere Strukturen. Der endgültige Beweis der Struktur der dargestellten Perylenfarbstoffe mit lateraler Ringerweiterung steht aber noch aus.

Außerdem wäre eine Anwendung der einfachen einstufigen Synthese auf andere Farbstoffsysteme und andere aromatische Nitrile von erheblichem Interesse.

Durch die interessanten spektralen Eigenschaften dieser Farbstoffe und ihrer Anwendung in der Technik wäre ein universelles Verfahren zur Substitution an den Stickstoffatomen wünschenswert.

1.4 *Problemstellung*

Die nachfolgende Aufzählung fasst die primären präparativen und analytischen Zielsetzungen dieser Arbeit zusammen.

1. Endgültiger Strukturbeleg der Farbstoffe mit lateraler Ringerweiterung.
2. Ausdehnung der Synthese lateral heterocyclisch erweiterter Perylenfarbstoffe durch Umsetzung weiterer aromatischer Nitrile. Steuerung der optischen Eigenschaften der Farbstoffe durch Einführung peripherer Substituenten und Einbau von Ankergruppen für Erweiterungen.
3. Entwicklung eines universellen Verfahrens für eine *N*-Alkylierung der Farbstoffe mit lateraler Ringerweiterung.
4. Untersuchung von Substitutionsreaktionen am Perylenkern der Farbstoffe mit lateraler Ringerweiterung und Reaktionen mit Veränderung des Perylengrundkörper und ihrer Verwendung für Folgereaktionen.

5. Synthese und Charakterisierung von bichromophoren Systemen auf Basis der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe zur Vergrößerung und selektiven Verstärkung des Absorptionsbereichs. Untersuchung der Energieübertragung in solchen bichromophoren Systemen.
6. Verallgemeinerung der lateralen heterocyclischen Ringerweiterung mit anderen Farbstoffsystemen.
7. Darstellung alkynylverbrückter Perylenmonoimidbichromophore und Untersuchung deren optischen Verhaltens.
8. Synthese und Charakterisierung hydroxylierter Perylenmonoimidspezies und deren Derivate.
9. Untersuchung des Temperatureinflusses auf die optischen Eigenschaften von Farbstoffen auf Basis der Perylenbisimide und der Vergleich mit anderen Farbstoffen.

2 Theoretischer Teil

Die Ausdehnung des konjugierten π -Systems von Perylenderivaten ist die konventionelle Methode, um eine bathochrome Verschiebung in der Absorption zu erreichen. Die bereits in *Kap. 1.3* vorgestellten Perynaphthylenfarbstoffe sind typische Beispiele dafür.

Auch die Einführung einer axialen heterocyclischen Ringerweiterung ist als Strategie für einen bathochromen Shift in der Absorption denkbar. In einer Abschätzung²⁶ unter Zuhilfenahme quantenchemischer Berechnungen stellt *Adachi* Perylenfarbstoffen mit dieser axialen Erweiterung jedoch nur eine eingeschränkte Eignung bei der Erzeugung des bathochromen Shifts in Aussicht. Diese Ansicht konnte aber bereits von unserer Gruppe in mehreren Arbeiten korrigiert werden.

Meist wird eine Imidfunktion der Farbstoffe zu einem Imin umgewandelt und in einen Fünf- oder Sechsring eingebunden. Hierfür wird ein aliphatisches oder aromatisches Diamin mit der Anhydridfunktion eines unsymmetrischen Perylenmonoanhydridmonoimid umgesetzt^{27,28,29}. Auf diese Weise gelingt eine einfache axiale heterocyclische Erweiterung der Perylenfarbstoffe zu Farbstoffen, die teilweise sogar kommerziell erhältlich sind.

Für eine laterale heterocyclische Erweiterung der Perylenfarbstoffe gibt es erheblich weniger Beispiele. Es gelang der Gruppe um *Y. Li*³⁰ eine zweistufige Anellierungⁱ von Imidazol in der sog. "*bay region*" des Perylengrundkörpers.

Diese Methode ist jedoch nur auf wenige Substrate beschränkt und kann nicht universell eingesetzt werden. Es besteht also ein großes Interesse an der weiteren Erforschung einer allgemein gültigen lateralen heterocyclischen Substitution der Perylenfarbstoffe.

i Schreibweise nach Römpp Chemie Lexikon¹: von lateinisch *anellus* = kleiner Ring, die häufig anzutreffenden Schreibweisen "Annelierung, Annellierung" sind nach der deutschen Rechtschreibung falsch, aber in anderen Sprachen üblich

2.1 *Synthese und endgültige Strukturaufklärung der Perylenfarbstoffe mit lateraler heterocyclischer Ringerweiterung*

In *Kap. 1.3.1* wurde die einfache einstufige Synthese von Perylenbisimiden mit lateraler heterocyclischer Ringerweiterung vorgestellt. Diese Reaktion soll nun im Folgenden genauer bezüglich ihrer Reaktionsbedingungen und der Struktur der Produkte untersucht werden.

2.1.1 *Untersuchung der Synthese der Perylenfarbstoffe mit lateraler heterocyclischer Ringerweiterung*

Wie bereits besprochen, konnten bei der Umsetzung von **S-13** mit Natriumamid in Benzonitril als Lösungsmittel drei verschiedene Produkte isoliert werden. Diese Produkte besitzen jedoch nicht die in Abbildung 4 gezeigte Diazepin-Struktur mit anellierten Siebenringen, sondern es handelt sich um verschiedene Fünfring- bzw. Phenylimidazol-substituierte Produkte. Dieser Sachverhalt wird in *Kap 2.1.2* noch genauer erläutert werden. Abbildung 5 zeigt die Produkte der Synthese mit ihren korrekten Strukturformeln.

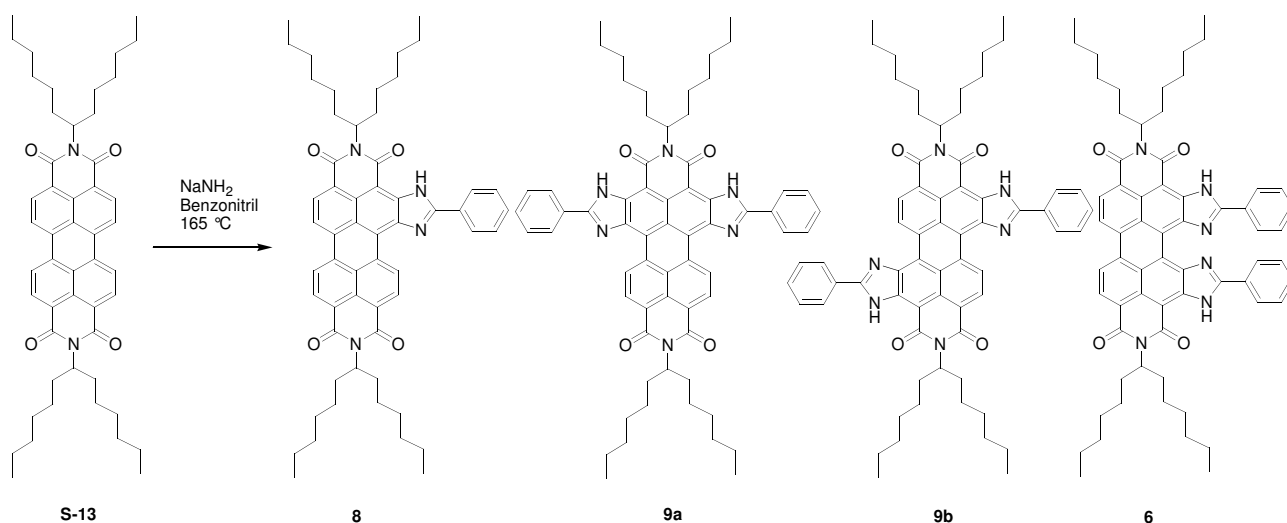


Abbildung 5: Produkte der Umsetzung von **S-13** mit Natriumamid und Benzonitril mit korrekter Fünfring-Struktur

Der Reinheitsgrad des Natriumamid hat einen großen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Wird

Natriumamid geringerer Reinheit, z.B. Natriumamid von Acros Organics (95%, pulverförmig) oder solches das einer längerer Luftexposition ausgesetzt war, verwendet, entstehen ausschließlich das einfach phenylimidazolsubstituierte Perylenbisimid **8** als Hauptprodukt und ein Gemisch aus den beiden regioisomer unterschiedlichen zweifach phenylimidazolsubstituierten Farbstoffen **9a** und **9b** als Nebenprodukt. Die Menge an Benzonitril spielt hierbei keine ausgeprägte Rolle, wobei jedoch in stark konzentrierter Lösung das zweifach substituierte Produkt vermehrt gebildet wird. Es gelang aber im Rahmen dieser Arbeit nicht, Reaktionsbedingungen zu bestimmen, unter denen das Gemisch aus **9a** und **9b** das Hauptprodukt ist oder zumindest deutlich verstärkt gebildet wird. Auch eine nochmalige Umsetzung von **8** unter Bildung von **9a** und **9b** gelang nicht.

6 wird nur bei der Verwendung von Natriumamid mit sehr hohem Reinheitsgrad (Acros Organics, 99%, in Form von kristallinen Plättchen) gebildet und stellt bei Umsetzung in stärker konzentrierter Lösung zudem das Hauptprodukt dar. In weniger konzentrierter Lösung gelingt die Bildung aller drei Produkte.

Ein Upscaling der Ansatzgröße zur Bildung von **6** lieferte sehr unterschiedliche Ausbeuten. Um zu einem Ausbeuteoptimum an **6** zu gelangen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Ansatzgröße und die daraus resultierende Lösungsmittelmenge verhältnismäßig klein zu belassen und den Ansatz mehrfach zu wiederholen. Die Aufarbeitung wird dann mit den vereinigten Ansätzen gemeinsam durchgeführt.

Wird das kristalline Natriumamid im Mörser zu einem Pulver zermahlen und als solches eingesetzt, ist jedoch wieder **8** das Hauptprodukt. Auf diese Weise konnte bei Verwendung hoch reiner Ausgangsmaterialien die Ausbeute von **8** auf 70.1 % im Vergleich zu den von A. Obermeier²³ erreichten 36 % gesteigert werden.

Bei der routinemäßigen Synthese wurde jedoch auch mit dem gemörserten reinen Natriumamid meist Ausbeuten um 45 % erhalten.

Aus diesen Befunden lassen sich mehrere Schlüsse ziehen. **6** wird bevorzugt mit sehr reinem Natriumamid gebildet. Wenn es in Plättchen vorliegt, ist es aufgrund der geringeren Oberfläche gegenüber Abbaureaktionen an der Luft weniger anfällig. Schon die kurze Exposition des Natriumamids beim Mörsern reicht hingegen, um wieder das Monosubstitutionsprodukt zu bevorzugen.

Bei längerem Lagern des plättchenförmigen Natriumamids wird dieses auch teilweise abgebaut und es verringert sich die Ausbeute auf Werte ähnlich denen unter Verwendung des 95-prozentigen

Natriumamids.

Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit Untersuchungen der Abbaureaktionen von Natriumamid durch *W. P. Winter*³¹. Er beschreibt neben mehreren anderen möglichen Abbaureaktionen mit Bestandteilen der Luft (Wasser und CO₂) auch die selbst in abgeschlossenen trockenen Gefäßen auftretende langsame Gelb- bis Braunfärbung des ursprünglich kristallin-weißen Natriumamids, die umso schneller voranschreitet, je größer die vorhandene Oberfläche ist. Hierbei handelt es sich um eine sukzessiven oxidativen Abbau mit Sauerstoff zu verschiedenen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen, die teilweise sogar explosiv sind.

Im Sinne einer optimalen Ausbeute wäre demnach die Verwendung frisch synthetisierten Natriumamids zu empfehlen.

Anstatt Natriumamid ist auch Kaliumhydroxid als Base möglich. Das Benzonitril kann auch durch Benzamid ersetzt werden, beides resultiert jedoch in leicht verringerten Ausbeuten.

Die Reaktionstemperatur ist insofern entscheidend, als die Reaktion erst ab einer Temperatur von ca. 150 °C startet, was sich in einer Blaufärbung der Reaktionsmischung äußert.

Als Grund für diesen Sachverhalt kann eine notwendige ausreichende Zufuhr von Energie für den energetisch ungünstigen ersten nucleophilen Angriff des NH₂-Anions im Sinne einer Tschitschibabin-Reaktion an den Perylenkern und eine erst bei dieser Temperatur ausreichende Löslichkeit von Natriumamid in Benzonitril vermutet werden.

Alternativ ist auch ein Angriff eines Amidinians am Perylenkern denkbar, das in einer vorgelagerten Reaktion aus dem NH₂-Anion und Benzonitril entsteht.

Eine weitere Temperaturerhöhung bis auf 200 °C hat keinen Einfluss auf die Reaktion. Selbst wenn das kalte Reaktionsgemisch sofort in ein auf 200 °C temperiertes Ölbad getaucht wird, um die Reaktion sehr schnell zu starten, ist ein kaum verändertes Produktverhältnis zu beobachten.

Auch eine Variation der Reaktionsdauer zwischen 2.5 und 12 h bewirkte keine signifikante Ausbeutesteigerung.

2.1.2 Endgültige Strukturaufklärung der Perylenfarbstoffe mit lateraler Ringerweiterung

Im Rahmen seiner Dissertation gelang es *A. Obermeier*²³ nicht, eine endgültige Aussage über die

Struktur der Perylenfarbstoffe mit lateraler Ringerweiterung zu treffen.

Als Erstes wird hier die Struktur des einfach substituierten Produkts diskutiert. Die korrekte Elementaranalyse und das Massenspektrum sprechen für die Bildung einer Struktur mit zwei Stickstoffatomen und einem aromatischen Ring. Als Basis für die weitere Argumentation ist in Abbildung 6 der aromatische Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von **8** abgebildet.

Die Existenz von Signalen der Perylenprotonen mit einem Integralwert von insgesamt 6H (Signal **C** und **D**), von für einen einfachsubstituierten Aromaten typischen Signalen (Signal **A** und **B**) und ein Protonsignal der NH-Funktion (Signal **E**, verschwindet bei Methylierung am NH) in den NMR-Spektren sprechen für die Bildung eines anellierten Ringsystems. Dabei sind wie bereits besprochen ein Siebenring mit Substitution in der sog. "bay region" und ein Fünfring mit einem anellierten Imidazolring möglich.

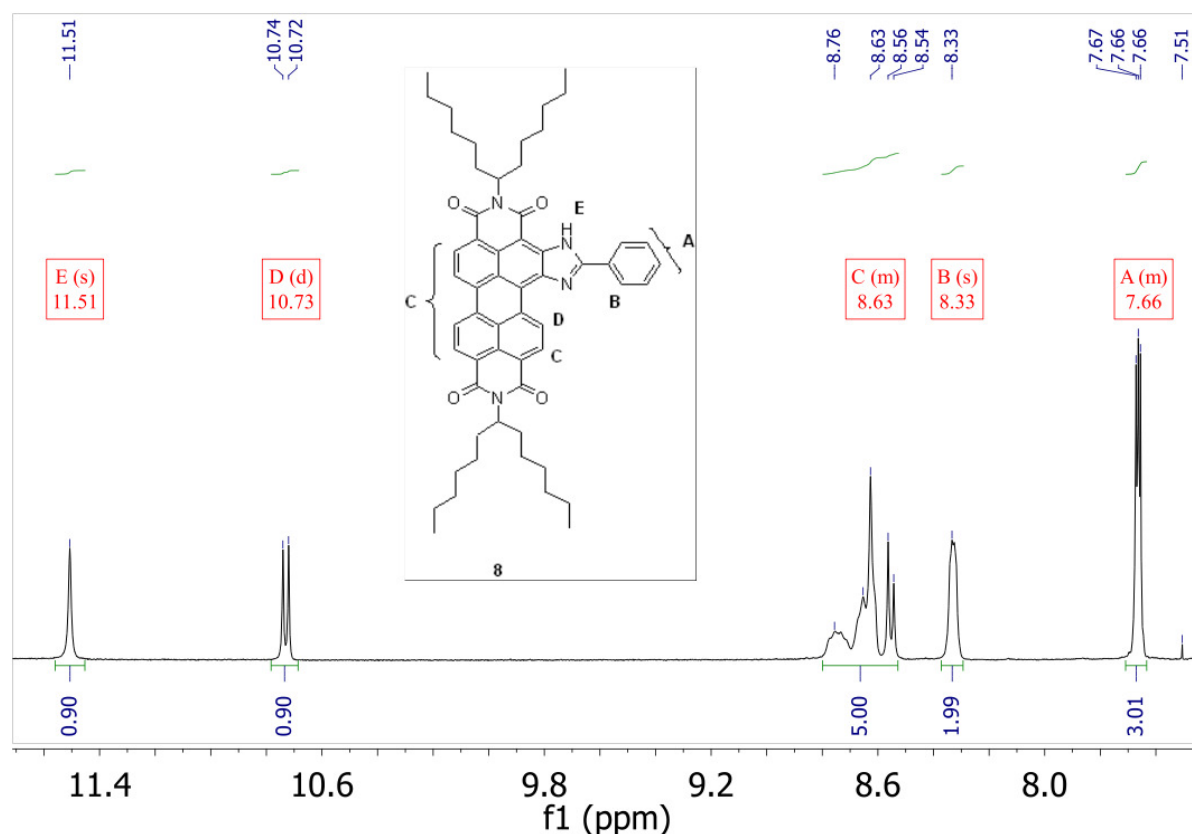


Abbildung 6: ^1H -NMR-Spektrum von **8**

Die Signale des ^1H -NMR-Spektrums sprechen eher für die Fünfringstruktur. Das Dublett **D** bei 10.73 ppm ergibt im COSY-NMR-Spektrum einen Bezug zu einem Proton des Multiplettsignals **C** mit einer für Perylenfarbstoffe typischen Kopplungskonstante von $^3J = 8.1$ Hz. Die große

Tieffeldverschiebung des Signals **D** kommt dabei durch den elektronischen Einfluss des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom des anellierten Rings auf das Perylenproton zustande. Außerdem wird kein NOESY-Signal des NH-Signals mit einem anderen Perylenproton registriert, so dass man die Nachbarschaft des Protons zur Carbonylgruppe entsprechend der Formel von **8** annehmen kann.

Dennoch hat A. Obermeier die Siebenringstruktur bevorzugt. Die fehlende Kopplung der NH-Funktion im NOESY-Spektrum erklärt er durch eine Verdrillung des Diazepin-Siebenrings, die durch eine AM1 Rechnung³² quantenchemisch als energetisch leicht bevorzugt berechnet wurde.

Mit dieser Verdrillung kann auch die große Tieffeldverschiebung des Signals **D** durch eine entartete Tautomerie erklärt werden.

Weitere Argumente für die Diazepinstruktur waren ein Ähnlichkeit der ¹³C-Signale zwischen den Stickstoffatomen und dem dazu benachbarten aromatischen Kohlenstoffatom bei 143.9 und 157.9 ppm zu 6-Phenyl-5*H*-dibenzo[*d,f*][1,3]diazepin als strukturell ähnliche Referenzsubstanz.³³

Außerdem besitzt **8** ein von Lage und Intensität her ähnliches IR-Signal für die NH-Funktion wie 6-Phenyl-5*H*-dipyrido[3,2-*d'*:2',3'-*f'*][1,3]diazepin.³⁴

Insgesamt betrachtet steht die Siebenringstruktur aber auch im Einklang mit der zum Zeitpunkt seiner Arbeit literaturbekannten und gängigen Chemie der Perylenbisimide. Erst in aktueller Forschung aus dem Jahr 2009 wurden Strukturen mit einer Substitution in der den Carbonylgruppen benachbarten Position veröffentlicht. Zwei der wenigen Beispiele für ein solches Substitutionsmuster sind die Farbstoffe **10** und **11** die mittels Rutheniumkatalyse³⁵ bzw. durch unter verhältnismäßig harschen Bedingungen stattfindende Umsetzung mit elementarem Chlor³⁶ erhalten werden.

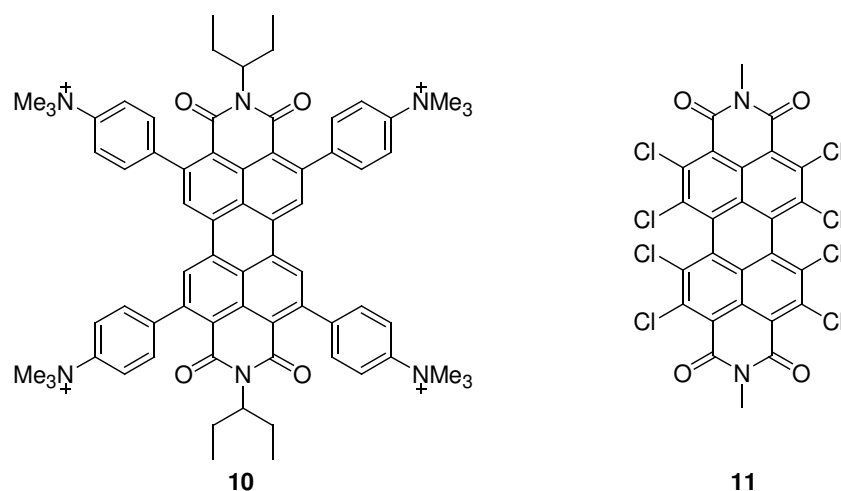


Abbildung 7: Beispiele für Perylenfarbstoffe mit Substitution benachbart zur Carbonylgruppe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere NMR-Experimente für eine Absicherung der Struktur durchgeführt. Wird an Farbstoff **8** mit Trifluoressigsäure eine vollständige Protonierung und mit der starken Base DBN eine vollständige Deprotonierung vollzogen, so sollte sich im Falle der Siebenringstruktur eine Erhöhung der Symmetrie und eine daraus resultierende Verminderung der Anzahl der Signale vor allem im ^{13}C -NMR-Spektrum ergeben. Im Falle der Fünfringstruktur erfolgt diese Symmetrieerhöhung nicht. Abbildung 8 zeigt die dabei relevanten Strukturen.

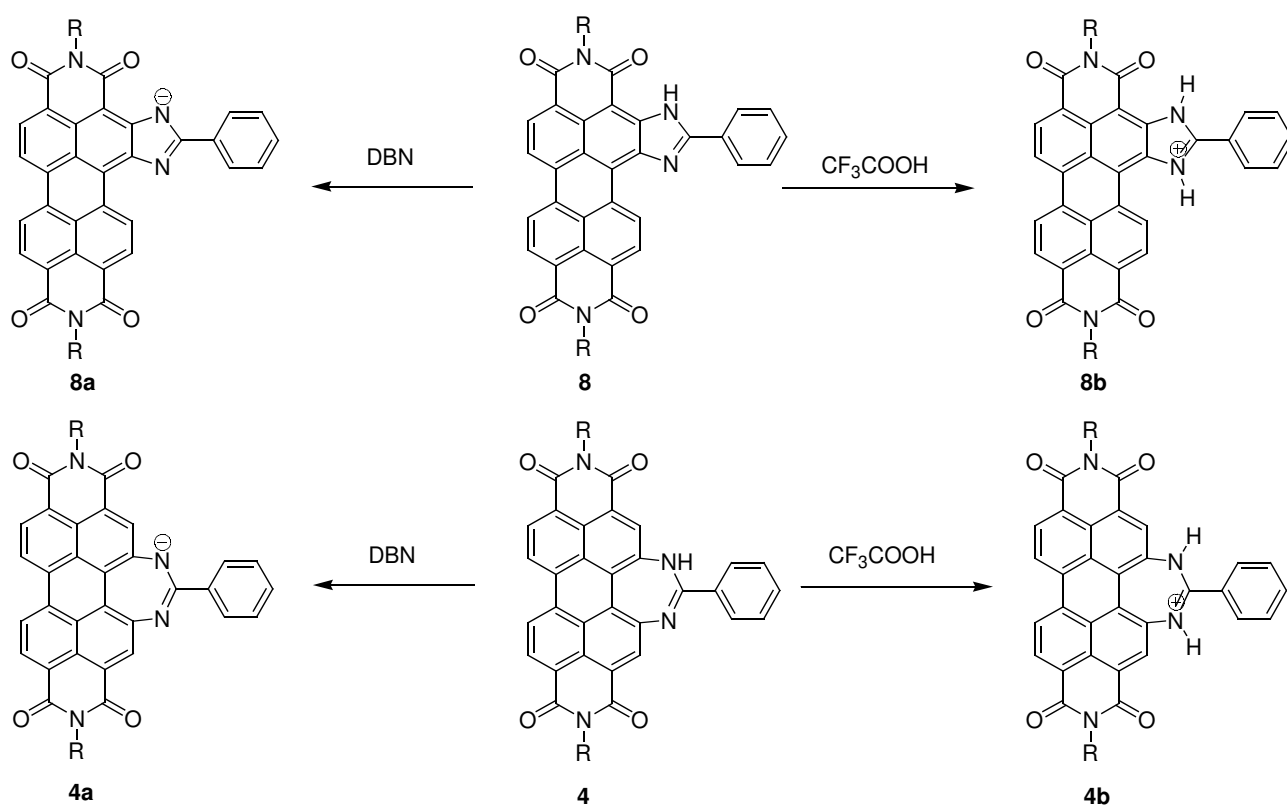


Abbildung 8: Protonierte und deprotonierte Perylenderivate **4** und **8**

Zur Bildung von **4a** bzw. **8a** wurde eine Lösung des Farbstoffs (10 mg in 0.5 mL CDCl_3) bis zur vollständigen Deprotonierung mit einigen Tropfen DBN versetzt. Die Lösung färbt sich dabei Tiefblau. Der Nachweis der Deprotonierung gelingt mittels EI-Massenspektrometrie. Es wird der Molekülpeak der deprotonierten Spezies als intensivstes Signal gefunden. Alle anderen Fragmentensignale zeigen sich im Vergleich zu **8** unverändert.

Das ^1H -NMR-Spektrum im basischen Medium ist insgesamt vor allem im aliphatischen Bereich stark von den Signalen von DBN überlagert. Dennoch ist gerade der relevante Aromatenbereich gut auswertbar und in Abbildung 9 dargestellt. Es wird kein NH-Signal detektiert, so dass die

vollständige Deprotonierung belegt ist. Außerdem wird eine Aufspaltung der α -CH-Signale **F**, **G** und **H** des 1-Hexylheptylrestes mit einem Intensitätsverhältnis der Integralwerte 0.5 : 0.5 : 1 beobachtet. Dies ist ein Indiz für die Imidazolstruktur, da eine der beiden CH-Gruppen in räumlicher Nähe zu der negativen Ladung steht. Diese räumliche Nähe führt wahrscheinlich zu einer gehinderten Rotation des 1-Hexylheptylrestes. In unsubstituierten Perylenbisimiden mit einem 1-Hexylheptylrest ist diese Rotation ansonsten nur in Tieftemperatur-NMR-Experimenten beobachtbar.⁹

Die Gesamtanzahl der Protonenanzahl der aromatischen Protonen mit einem Integralwert von 11 H bestätigt insgesamt die Richtigkeit der Messung.

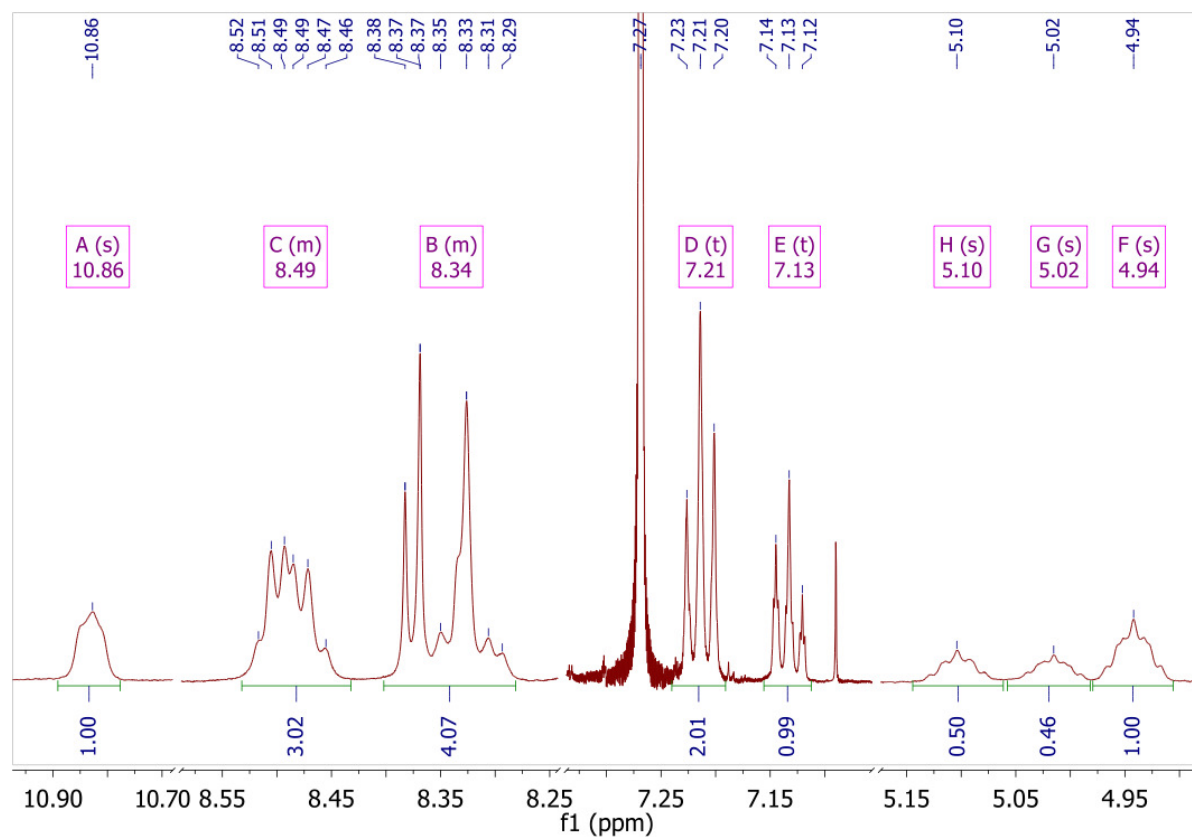


Abbildung 9: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **4a** bzw. **8a** (Bereiche ohne Signale sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum ist stark von den Signalen des im Überschuss vorliegenden DBN überlagert. Die geringere Signalintensität im ^{13}C -Experiment und die aufgrund der Aggregationstendenz der Farbstoffe nur geringere mögliche Farbstoffkonzentration erschwert zusätzlich eine Auswertung. Dennoch gelingt auch hier eine Zuordnung der wichtigsten Signale.

Die Signale, die dem Anion nahen Kohlenstoffatome sind stark tieffeldverschoben und werden bei Werten im Bereich von 170-176 ppm beobachtet. Bei dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **8** sind hier keine Signale beobachtbar. Die restlichen Signale mit einer chemischen Verschiebung von 119-156 ppm entsprechen in Anzahl und Lage denen von **8**. Zusammengefasst erfolgt keine Verminderung der Signalanzahl durch Deprotonierung und es wird insofern ein weiteres Indiz für die Imidazolfünfringstruktur geliefert.

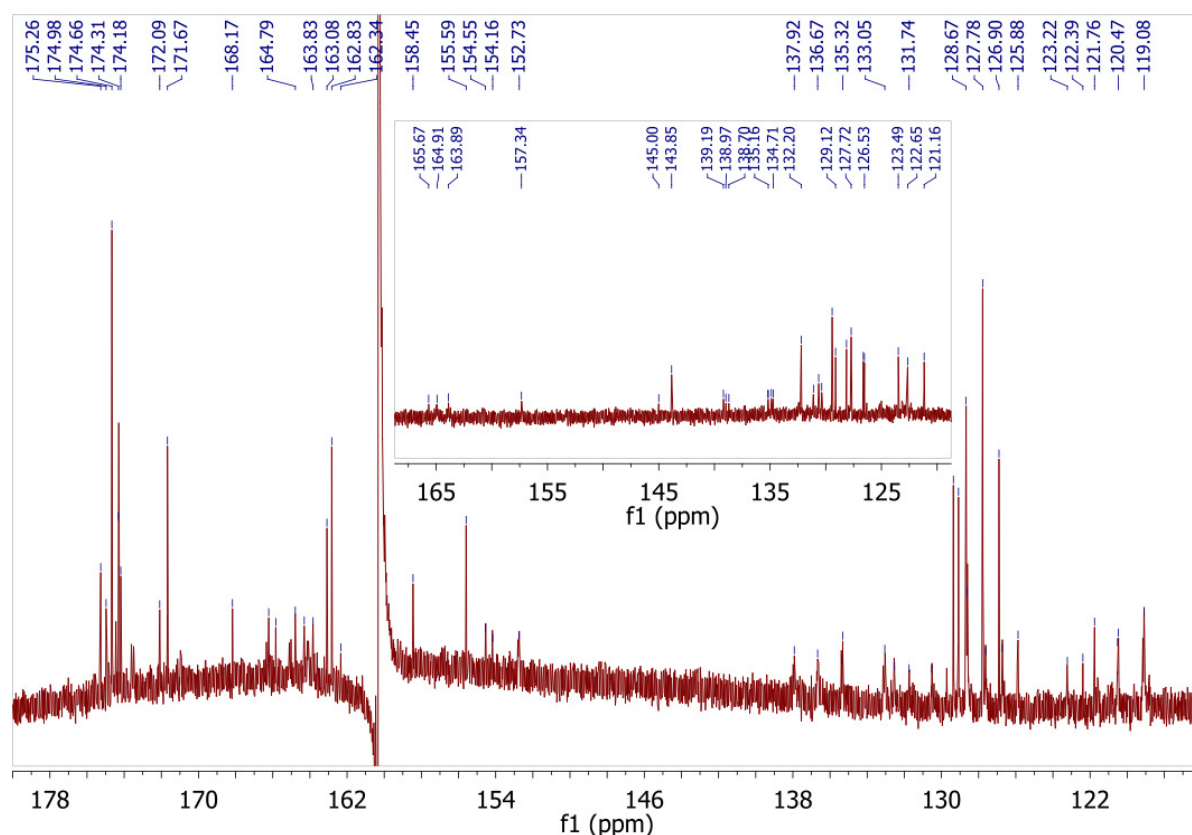


Abbildung 10: Aromatenbereich des ^{13}C -Spektrum von **4a** bzw. **8a**, klein eingefügt der von **4** bzw. **8**

Die protonierte Spezies **4b** bzw. **8b** wurden durch Zusatz von Trifluoressigsäure (TFA) erzeugt, indem zu einer Lösung des Farbstoffs (10 mg in 0.5 mL CDCl_3) bis zur vollständigen Protonierung TFA (0.05 mL) zugegeben wurde. Der Farbton der Lösung wird durch die Desaktivierung eines Stickstoffatoms als Donorsubstituent hypsochrom verschoben und die ehemals leuchtend rote Lösung bekommt einen stärker orangefarbenen Farbton.

Das ^1H -NMR-Spektrum (vgl. Abbildung 11) des protonierten Farbstoffes ist besser auswertbar als das mit DBN deprotonierte, da TFA lediglich das Proton der Carboxylfunktion besitzt und damit keine weiteren Störsignale erzeugt. Dessen Resonanz verursacht eine starke Koaleszenz mit der

Resonanz der beiden NH-Protonen und erzeugen gemeinsam ein intensives Signal bei 11.5 ppm. Analog zur deprotonierten Form wird auch bei **4b** bzw. **8b** eine Aufspaltung der Signale **A**, **B** und **C** der α -CH-Gruppe des 1-Hexylheptylrestes gefunden. Diese Aufspaltung ergibt ebenfalls ein Intensitätsverhältnis von 0.5 : 1 : 0.5. Dies untermauert die Imidazolstruktur, da auch hier eine durch die elektronische Beeinflussung verursachte Behinderung der Rotation des Restes an der Imidfunktion durch den Fünfring in stärkerer räumlicher Nähe erklärt werden kann. Die elektronische Beeinflussung durch die positive Ladung äußert sich auch in einer Aufspaltung der Signale des Phenylrings. Im in Abbildung 11 dargestellten COSY-NMR-Spektrum lässt sich Signal **E** dem zur Verknüpfungstelle *para*-ständigen Proton und das Signal **D** den *meta*-ständigen Protonen zuordnen. Die *ortho*-ständigen Protonen ergeben das Signal **F**. Durch die asymmetrische Substitution erfolgt eine weitere Aufspaltung der Signale der Perylenprotonen im Vergleich zu den Signalen von **S-13** (Signal **G**).

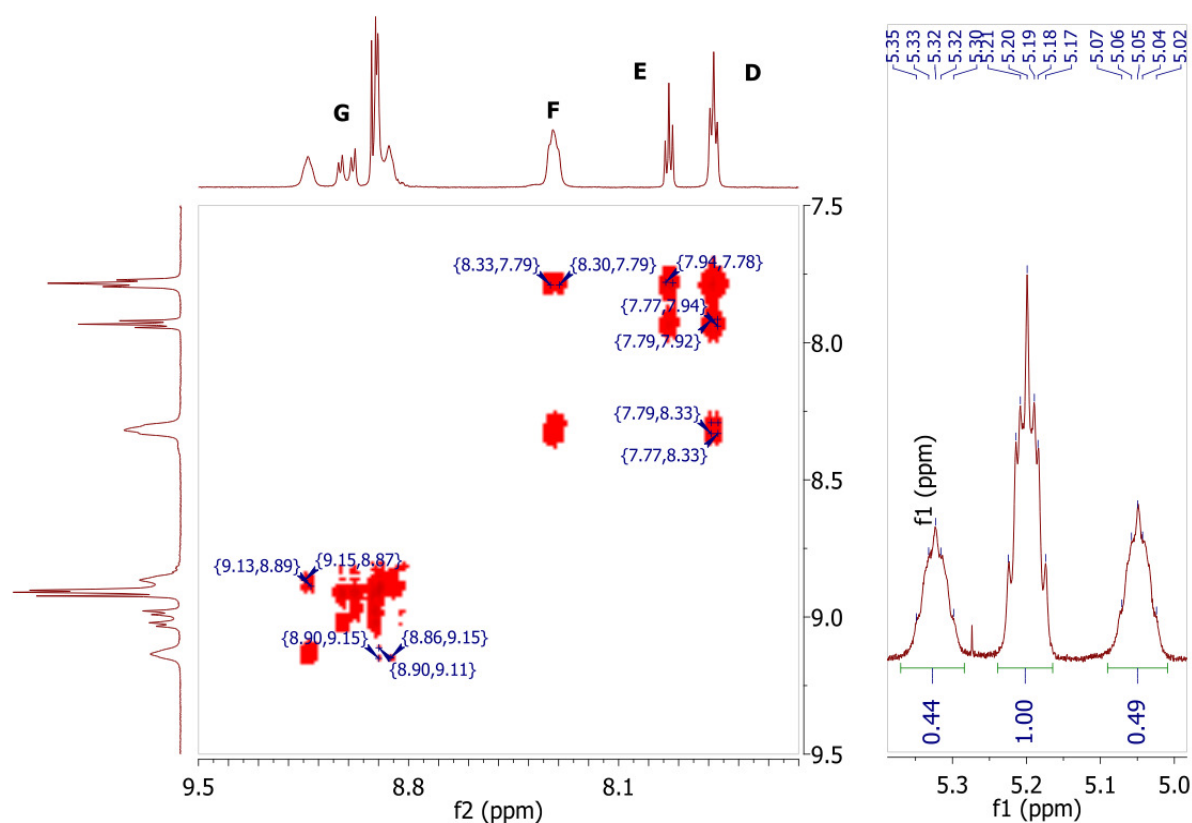


Abbildung 11: COSY-NMR-Spektrum (links) und Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum mit den Signalen der beiden α -CH-Gruppen (rechts) von **4b** bzw. **8b**

Die Protonierung mit TFA ändert die Lage der Signale nahe der Ladung im ¹³C-NMR-Spektrum

(vgl. Abbildung 12) weniger stark als die Deprotonierung. Die stärkste Veränderung ist die Verschiebung der den Stickstoffen benachbarten C-Atome mit den Signalen bei 143.9 und 157.3 ppm.

Eine Verminderung der Signalanzahl wird auch hier nicht beobachtet.

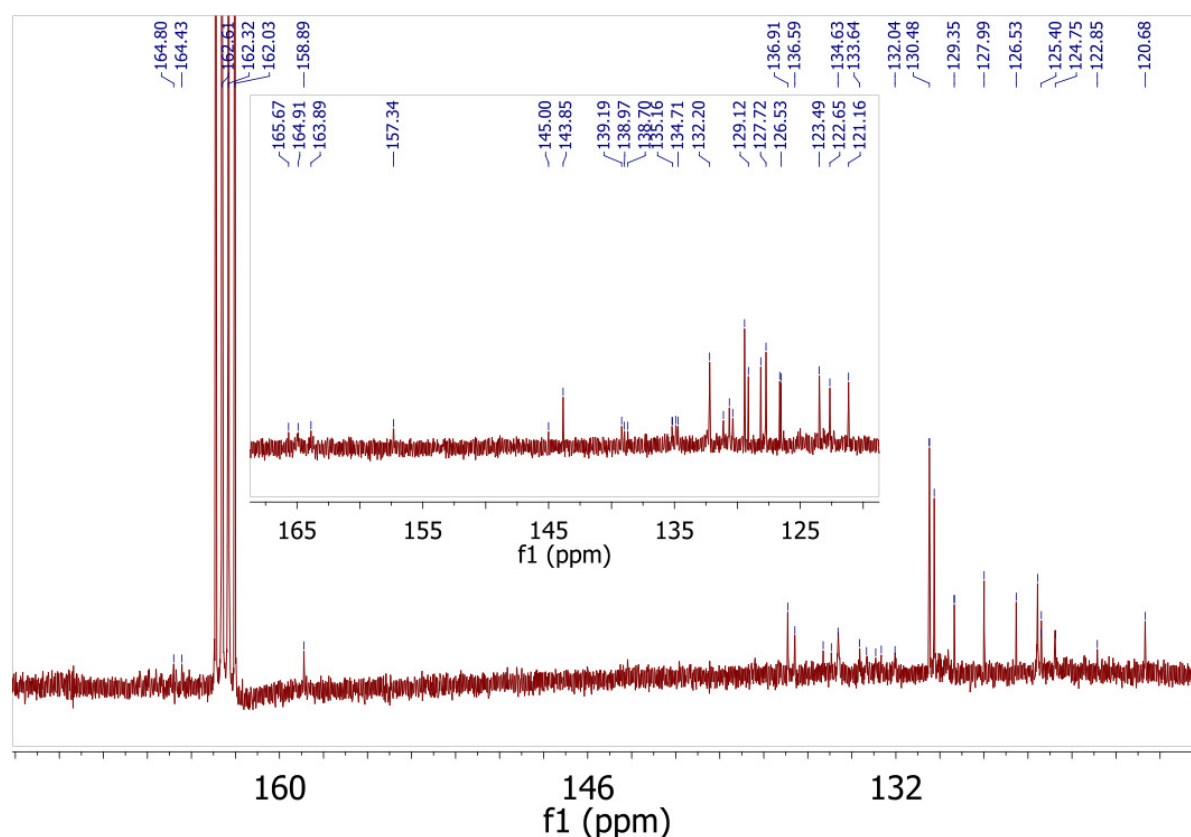


Abbildung 12: Aromatenbereich des ^{13}C -Spektrum von **4b** bzw. **8b** und klein eingefügt Spektrum von **4** bzw. **8**

Zusammenfassend liefern die besprochenen NMR-Experimente nur Argumente für den Imidazolfünfring als korrekte Struktur und ergeben zusammen mit den Ergebnissen aus den NMR-Spektren von **8** einen eindeutigen Beweis der Fünfringstruktur.

Zusätzlich zu der bisherigen rein spektroskopischen Beweisführung sollen die Ergebnisse durch eine klassische Derivatisierungsreaktion weiter abgesichert werden. Mit der Synthese von Farbstoff **60** (siehe Abbildung 13, die genaue Durchführung und spektroskopische Betrachtung wird in Kap. 2.4.2 besprochen) ist dies gelungen. Mittels *Diels-Alder-Reaktion* gelang die erfolgreiche Einführung von Maleinsäureanhydrid in **8**. Die Perylensignale im ^1H -NMR-Spektrum reduzieren sich infolgedessen noch einmal deutlich. Im Falle der Diazepinringstruktur würde man vier

Singulettssignale mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung erwarten. Das Spektrum von **60** (vgl. Abbildung 13) weist aber für die Perylenprotonen nur die zwei sehr nahe beieinander liegenden und im COSY-NMR-Spektrum nicht koppelnden Singulettssignale **I** und die beiden Dublettsignale **H** und **J** auf. Dieses Signalmuster ist nur mit der Imidazolfünfringstruktur in Einklang zu bringen.

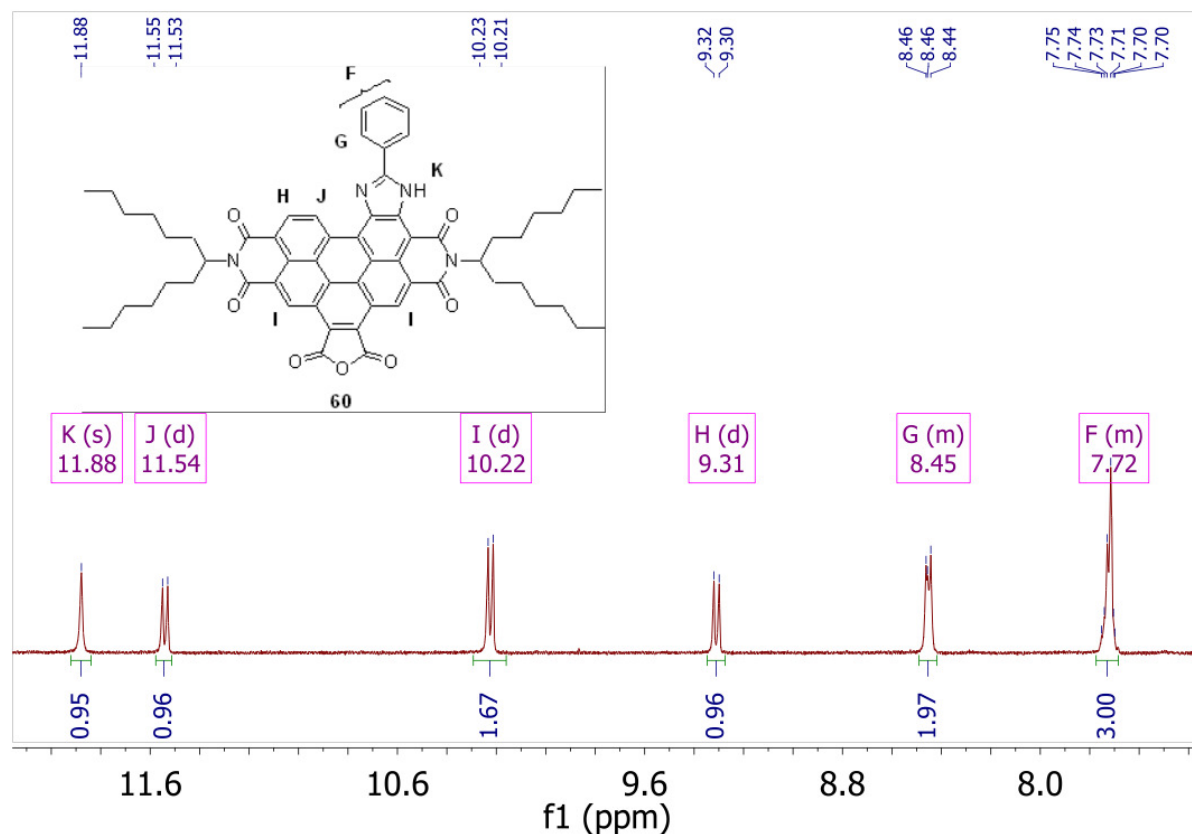


Abbildung 13: ^1H -NMR-Spektrum und Strukturformel des durch Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid entstehenden Farbstoff **60**

Bei der Synthese von **8** entsteht als Nebenprodukt immer auch ein doppelt substituiertes Produkt. A. Obermeier hat dessen Struktur aufgrund der spektroskopischen Ähnlichkeit zu **8** als doppeltes Diazepin beschrieben. In Anbetracht der bereits besprochenen Ergebnisse muss auch hier von der Fünfringstruktur als richtig ausgegangen werden. Tatsächlich liegen die beiden in Abbildung 5 gezeigten Strukturisomere **9a** und **9b** vor.

Die Auswertung der massenspektrometrischen Daten, der Infrarotspektren und der optischen Spektroskopie bestätigt eine zweifache Ringstruktur mit einer Ähnlichkeit zu den Spektren von **8**.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches von **9a** und **9b** besitzt nur noch zwei statt fünf

Perylensignale im Bereich von 8.68-8.81 ppm. Die Signale des Phenylrings haben sich in ihrem Integral verdoppelt von 3 bzw. 2 H auf 6 bzw. 4 H. Dies gilt auch für die stark tieffeldverschobenen Signale bei 10.93 bzw. der NH-Funktion bei 11.54 ppm im Vergleich zu den Protonen der beiden 1-Hexylheptylreste.

Ein Indiz für das Vorliegen als Gemisch von Strukturisomeren liefern die Signale der α -CH- und β -CH₂-Gruppen der Seitenkette, die in jeweils zwei aufgespaltenen Signalsätzen mit einem Verhältnis von ungefähr 1:1 vorliegen.

Neben den beiden Strukturisomeren wäre auch eine langsame Tautomerie als Erklärung für die unterschiedlichen Signalsätze denkbar. Um dies genauer zu untersuchen, wurde das Gemisch aus **9a** und **9b** mit Dimethylsulfat in THF methyliert und es wurden die Farbstoffe **13a** und **13b** erhalten. (vgl. Abbildung 14)

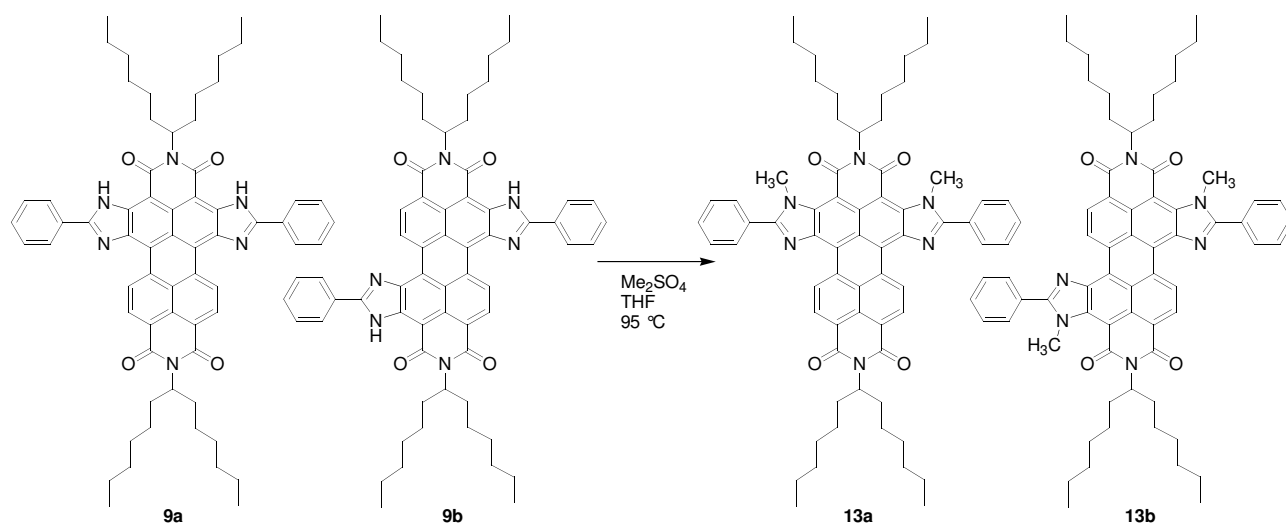


Abbildung 14: Methylierung der Strukturisomere **9a** und **9b**

Die Massenspektrometrie zeigt eine zweifache Methylierung und Bildung des Produktgemisches aus **13a** und **13b**. Die optische Spektren ähneln in Lage und Aussehen sehr stark denen von **9a** und **9b**.

Das NH-Signal ist im ¹H-NMR-Spektrum der Produktmischung nicht mehr vorhanden, dafür existieren zwei Singulettsignale mit einer für N-gebundene Methylgruppen typischen Verschiebung von 3.96 bzw. 3.98 ppm und beweisen somit die erfolgreiche Methylierung. Die Singulettsignale liegen genau wie die α -CH-Signale und die Signale des Phenylrings jeweils in einem Integralverhältnis von ca. 2:1 vor, die jeweils eine der beiden Spezies zugeordnet werden können.

Da die Reaktion mit einer weiteren Charge von **9a** und **9b** durchgeführt wurde, lässt dies den

Schluss zu, dass bei der Synthese von **9a** und **9b** unterschiedlichen Verhältnisse der beiden Strukturisomere gebildet werden.

Die Struktur von Farbstoff **6** bei dem sich die beiden Imidazolfünfringe auf einer Seite befinden, wurde bereits von A. Obermeier korrekt ausgewertet und entspricht der in Abbildung 5 abgebildeten Struktur **6**.

Die hier aufgeführten Farbstoffe mit lateraler Ringerweiterung stellen heterocyclische Imidazolanaloge zu den literaturbekannten Aceanthrengrünfarbstoffen und dessen Derivaten dar³⁷. Ähnlich wie bei diesen bewirkt die laterale Erweiterung des π -Systems einen signifikanten, jedoch etwas weniger stark ausgeprägten bathochromen Shift in der Absorption.

Abbildung 15 zeigt die Strukturformel von Aceanthrengrün im Vergleich mit den analog lateral erweiterten Phenylimidazolfarbstoffen.

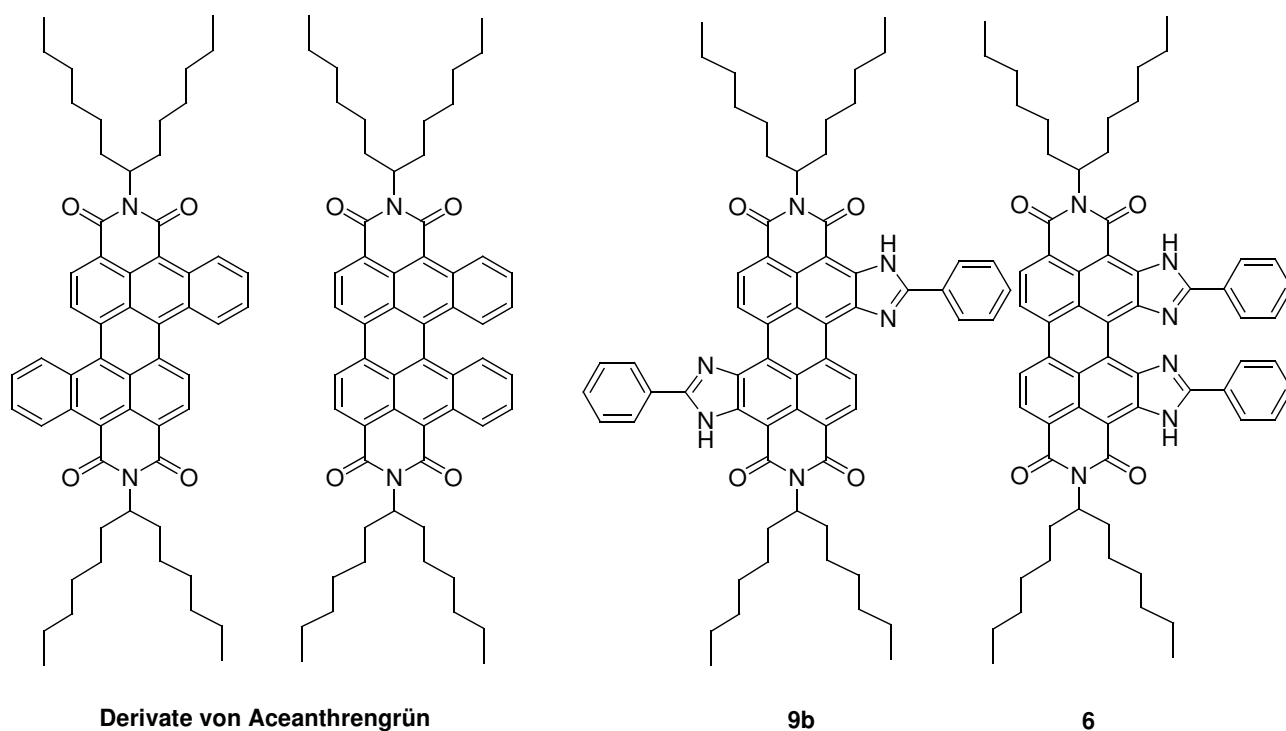


Abbildung 15: Vergleich der Strukturformeln der Aceanthrengrünfarbstoffe und ihrer Phenylimidazolanaloge **9b** und **6**

Die Aceanthrenfarbstoffe werden durch basische Dimerisierung von Anthracenmonoimiden gebildet. Bei diesen wird jedoch eine lichtinduzierte [2+2]-Cycloaddition unter Bildung eines Dimers mit Schmetterlingsstruktur als unerwünschte Nebenreaktion beobachtet. Diese Problematik

ist durch die direkte Synthese von **8**, **9a** und **9b** oder **6** aus den stabilen Perylenfarbstoffen weniger wahrscheinlich.

Außerdem sind mit den Farbstoffen **8** und **9a** völlig neue Strukturmuster möglich, die beispielsweise im Fall von **8** die bisher unbekannte unsymmetrische Kopplung eines Naphthalmonoimids mit einem Anthracenalogon bedeutet.

2.2 *Synthese lateral heterocyclisch erweiterter Perylenfarbstoffe mit unterschiedlichen Resten*

Die Umsetzung von Perylenbisimiden mit Natriumamid und aromatischen Nitrilen stellt eine einfache und effektive Methode dar, um zu Farbstoffen mit einer lateralen heterocyclischen Ringerweiterung und einer stark bathochrom verschobenen Absorption und Fluoreszenz, verbunden mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten, zu gelangen.

Demzufolge besteht ein großes Interesse, durch Variation der Nitrile einerseits das optische Verhalten zu beeinflussen und so eine Durchstimbarkeit der Lage der Banden zu erreichen. Andererseits wären mögliche Kopplungsstellen wie die Einführung von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Halogenbindungen ebenso wünschenswert.

2.2.1 *Farbstoffe mit Variation des optischen Verhaltens*

Unter Verwendung von 4-Dimethylaminobenzonitril bei der Reaktion mit **S-13** entsteht ein lateral heterocyclisch erweiterter Perylenfarbstoff, der nach den Ergebnissen dieser Arbeit korrekterweise als Phenylimidazolderivat beschrieben werden muss und ein im optischen Verhalten stark veränderten Farbstoff darstellt. Er zeigt die für die Dimethylaminogruppe typische Solvatochromie über einen TICT-Mechanismus (Twisted Intramolecular Charge Transfer, vgl. Kap. 2.7.1).³⁸

Um die Variation des optischen Verhaltens in Abhängigkeit der Anzahl und Lage anderer Donorfunktionen zu untersuchen, wurden darüber hinaus unter den vorgestellten Reaktionsbedingungen durch Umsetzung von **S-13** mit Natriumamid und verschiedenen aromatischen Nitrilen als Lösungsmittel bei nur leichter Variation der Reaktionsbedingungen und der Reaktionsdauer die in Abbildung 16 gezeigten Farbstoffe synthetisiert.

Alle Methoxybenzonitrilderivate sind bei Raumtemperatur Feststoffe mit hohen Schmelz- und Siedepunkten. Die Reaktion wird deshalb in einer Schmelze durchgeführt, in der das Natriumamid aber dennoch eine ausreichende Löslichkeit besitzt. Dabei wurden akzeptable, mit der Reaktion in reinem Benzonitril vergleichbare Ausbeuten zwischen 32 und 50 % erreicht.

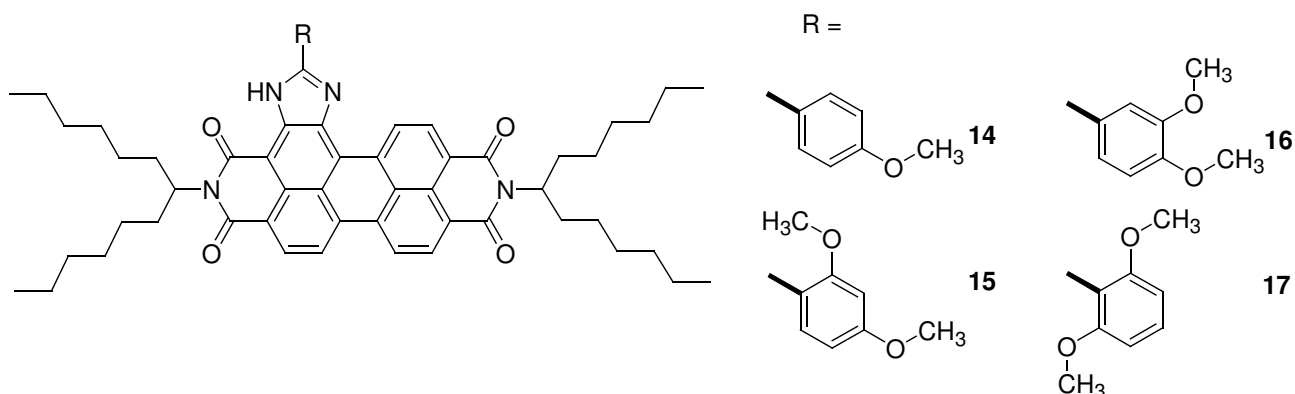
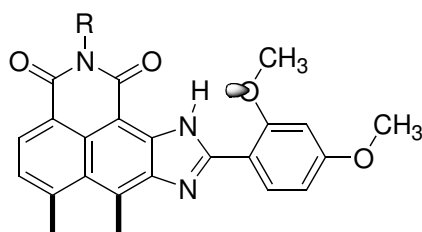


Abbildung 16: Lateral heterocyclisch erweiterte Perylenfarbstoffe mit Variation des optischen Verhaltens durch Einführung von Donorsubstituenten

Durch die Einführung einer zusätzlichen *para*-ständigen Methoxygruppe als Donorfunktion verschiebt sich das Absorptionsmaximum von **14** um 6 nm im Vergleich zu **8**. Der Stokes-Shift ist dabei signifikant auf 18 nm vergrößert (vgl. Abbildung 17 und 18 mit den Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Farbstoffe).

Ist eine weitere Methoxyfunktion im Produkt enthalten, ist ihr Einfluss stark von der jeweiligen Position der beiden Methoxygruppen abhängig. Befindet sie sich, wie in **16**, in 3,4-Position am Phenylring, nimmt die *meta*-ständige Methoxygruppe nicht an der Konjugation des Farbstoffsystems teil und die Absorption ist, verglichen mit **14**, nahezu unverändert.

Befindet sich die neben der *para*-ständigen zweite Methoxygruppe in *ortho*-Stellung, besteht eine Konjugation und es kommt zu einem zusätzlichen bathochromen Shift in der Absorption. Bei **15** ist dieser so stark, dass das Absorptionsmaximum auf 604 nm verschoben ist. Neben dem Einfluss der zusätzlichen Methoxygruppe kann bei **15** noch eine elektronische Wechselwirkung mit den Stickstoffatomen des Imidazolrings bestehen. Vermutlich steht dabei bei **15** die *ortho*-ständige Methoxygruppe auf der Seite der NH-Funktion, da sich zusammen mit dem H ein konformell bevorzugter Sechsering als Assoziationszustand eines freien Sauerstoffelektronenpaares bilden lässt.



Das IR-Spektrum zeigt für die NH-Funktion eine scharfe und intensive Schwingungsbande bei

3425 cm⁻¹.

Die elektronische Beeinflussung äußert sich auch im ¹H-NMR-Spektrum durch eine zusätzliche Tieffeldverschiebung des NH-Signals um 0.7 ppm auf 12.2 ppm.

Zudem besitzt **15** einen für Perylenfarbstoffe extrem großen Stokes-Shift von 30 nm, was auf einen im angeregten Zustand stattfindenden dynamischen Prozess hindeutet.

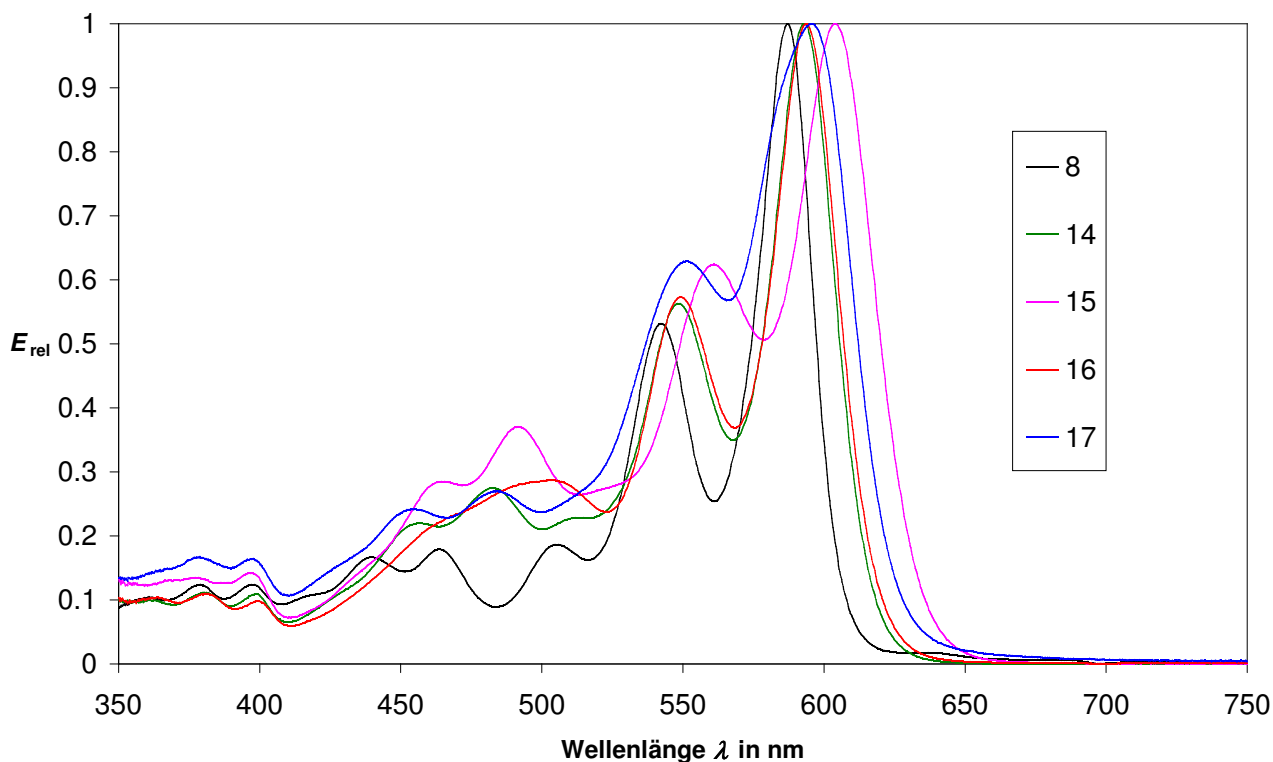


Abbildung 17: Absorptionsspektren von **8** und der Methoxyderivate **14** bis **17** mit verändertem optischen Verhalten

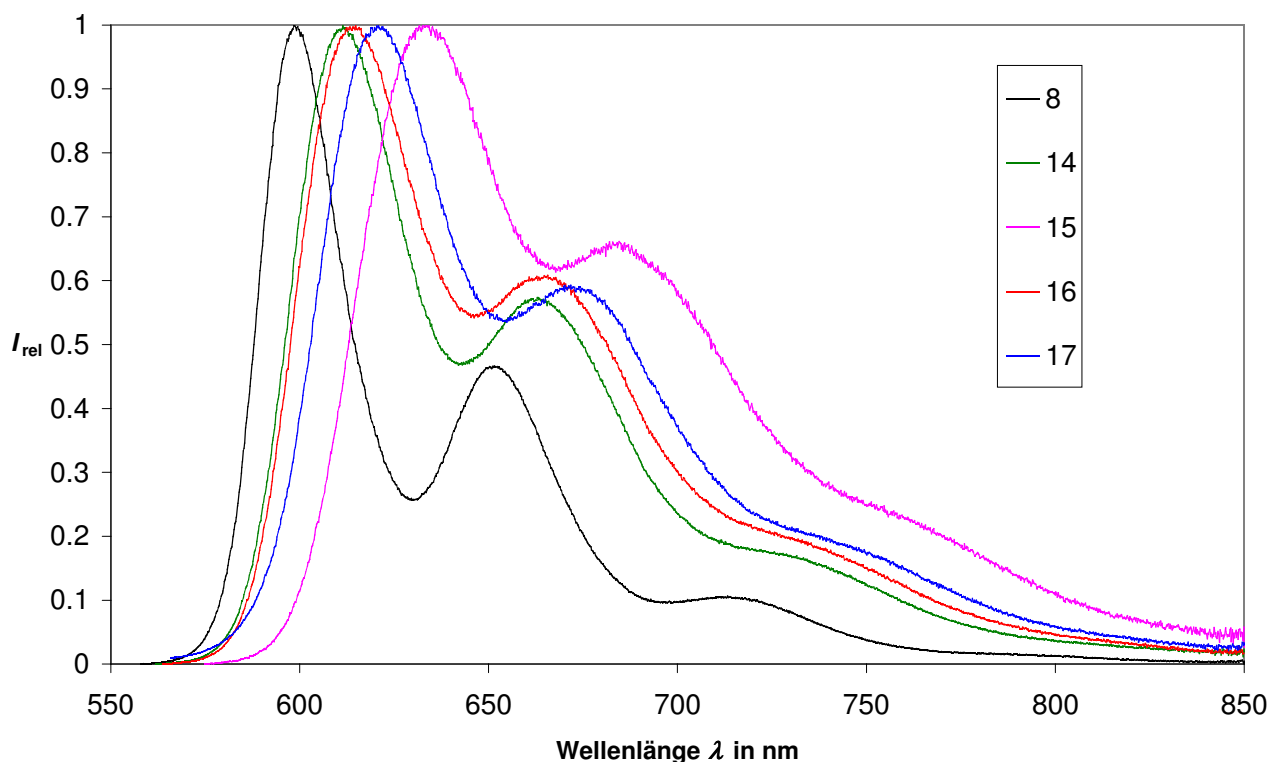


Abbildung 18: Fluoreszenzspektren von **8** und der Methoxyderivate **14** bis **17** mit verändertem optischen Verhalten

Farbstoff **17** konnte nicht rein erhalten werden. Trotz destillativer Reinigung des Ausgangsmaterials, sowie Variation der Reaktionsbedingungen und mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung gelang es nur, das Produkt in minimalen Ausbeuten und mit dem Edukt 2,6-Dimethoxybenzonitril und dessen Triazin-Nebenprodukt als Verunreinigung zu erhalten. 2,6-Dimethoxybenzonitril besitzt unter den Reaktionsbedingungen eine vergleichsweise geringere Reaktivität.

Auf die optischen Spektren sollte diese Verunreinigung im relevanten sichtbaren Bereich jedoch keinen nennenswerten Einfluss haben.

Bemerkenswert ist, dass **16** trotz zweier in konjugierter *ortho*-Stellung stehender Methoxygruppen verglichen mit **14** wieder eine geringere bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximum aufweist. Die freien Elektronenpaare der zweiten Methoxygruppe wechselwirken mit denen des doppelt gebundenen Stickstoffatoms im Imidazolring. In diesem Falle ist diese Wechselwirkung elektronisch und sterisch ungünstig und die Methoxygruppe dreht sich vermutlich etwas aus der Ebene des Phenylrings heraus und kann damit nicht mehr in vollem Umfang an der Konjugation teilnehmen.

Um das optische Verhalten der Phenylimidazolfarbstoffe gezielt einzustellen, wurde exemplarisch an **14** versucht, die Methoxygruppe durch Behandlung mit Bortribromid in den Alkohol zu überführen³⁹. Es gelang dabei nur ein massenspektrometrischer Nachweis des Produkts. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte jedoch, dass die Perylenfarbstoffe unter diesen harschen Bedingungen nicht stabil sind und es bildet sich ein Gemisch mehrerer Produkte.

In der bisherigen Betrachtung wurden ausschließlich Farbstoffderivate mit einer Donorfunktion als Substituent untersucht. Diese Betrachtung sollte nun auch auf Farbstoffderivate mit Akzeptorgruppen ausgedehnt werden. Umsetzungen mit 2-Nicotinsäurenitril, 4-Formylbenzonitril und 4-Nitrobenzonitril unter analogen Reaktionsbedingungen waren hierbei nicht erfolgreich.

Die Synthese des Formylderivats **20** ist direkt durch Umsetzung mit 4-Formylbenzonitril nicht möglich. Stattdessen wird das literaturbekannte - mit Ethylenglycol acetalgeschützten - 4-Formylbenzonitril⁴⁰ benötigt und nach anschließender Entschützung gelang die Synthese von **20** (vgl. Abb. 19). Diese Route verhindert die unter den stark basischen Bedingungen vermutlich ablaufende *Cannizzaro-Reaktion* des 4-Formylbenzonitrils.

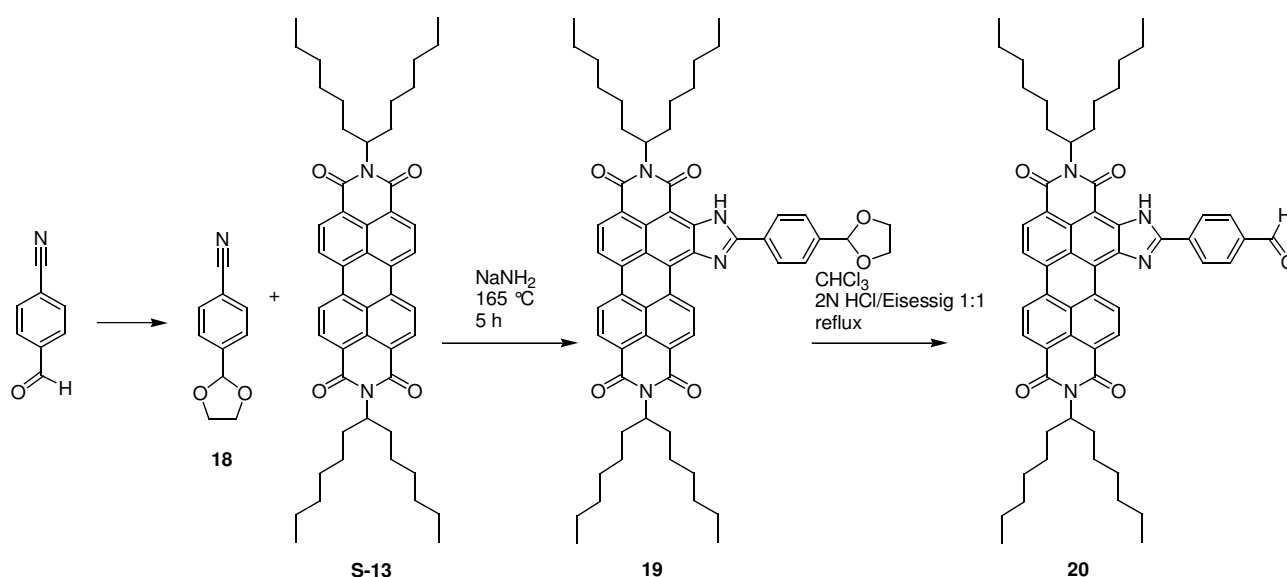


Abbildung 19: Synthese von 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-formylphenyl)-imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**20**)

In den NMR-Spektren wird das zusätzliche Aldehydsignal mit einer typischen Verschiebung beobachtet. Es hat eine chemische Verschiebung von 10.18 ppm im ¹H-Spektrum und 191.5 ppm im ¹³C-Spektrum. Auch die hochauflösende Massenspektrometrie und die massenspektrometrischen

Zerfallsprodukte bestätigen die erfolgreiche Produktbildung.

Das Absorptionsmaximum von **20** ist gegenüber dem von **8** um 4 nm auf 591.6 nm bathochrom verschoben. Der Formylsubstituent beeinflusst demnach das Farbstoffsystem durch die zusätzliche laterale Erweiterung des π -Systems um die Carbonylgruppe und es kommt zu einer weiteren bathochromen Verschiebung der Absorption. Dieser Effekt ist ähnlich stark wie bei dem durch Umsetzung von 2-Naphthylnitril erhaltenen Farbstoffderivat, das ein Absorptionsmaximum in einem ähnlichen Bereich hat.

Wie in *Kap 2.5.1* dargestellt, gelingt ausgehend von dem Phenylimidazolaldehyd **20** eine Umsetzung in einer polymeranalogen Reaktion mit Polyvinylalkohol und Ausbildung eines wasserlöslichen Farbstoffsystems.

2.2.2 *Farbstoffe mit Ankergruppen für Folgereaktionen*

Aufgrund der interessanten optischen Eigenschaften der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe und der hohen Fluoreszenzquantenausbeute eignen sich diese für Fluoreszenzmarkierungsexperimente. Um eine Fluoreszenzmarkierung zu ermöglichen, ist es jedoch notwendig, die Farbstoffe mit Ankergruppen für Folgereaktionen zu versehen.

Die verhältnismäßig harschen Reaktionsbedingungen bei der Bildung der Farbstoffderivate mit lateraler heterocyclischer Erweiterung unter Einsatz des Amidanions als gutes Nucleophil schließt die Verwendung von aromatischen Nitrilen mit sp^3 -hybridisierten, elektrophilen Zentren aus, die Abgangsgruppen für eine nucleophile Substitution enthalten.

Bereits die Umsetzung von Nitrilen, die deprotonierbare Substituenten enthalten, wie 4-Aminobenzonitril oder 4-Toluoylnitril, war nicht erfolgreich und die Zielverbindungen konnten in dem Produktgemisch nicht nachgewiesen werden.

Alternativ können aromatische Halogenide mit einem Nitrilsubstituent eingesetzt werden, über die eine Vielzahl von metallorganischen Kupplungsreaktionen, wie beispielsweise die Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen, zugänglich werden. Es konnten die in Abbildung 20 dargestellten Produkte synthetisiert werden.

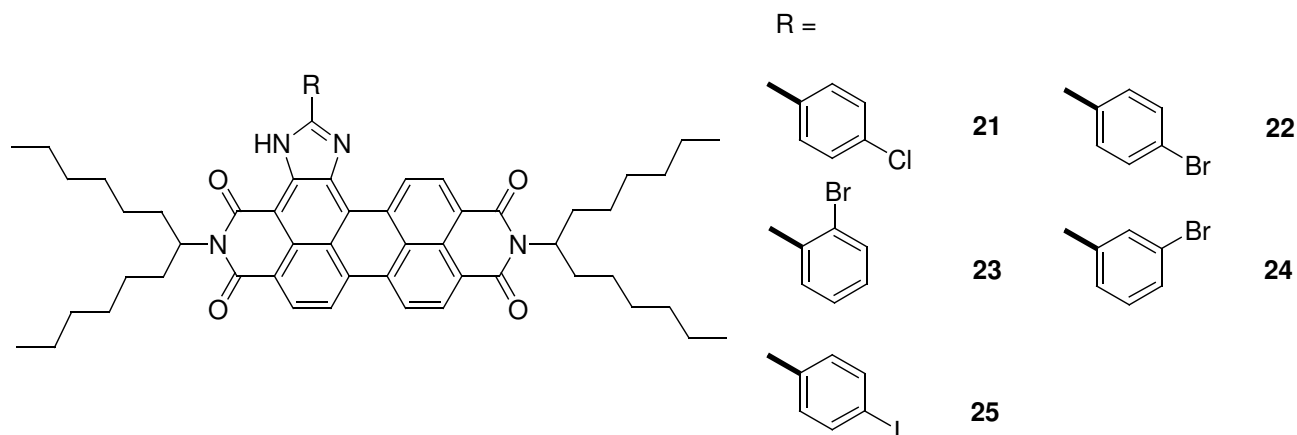


Abbildung 20: Halogenderivate der Farbstoffe mit lateraler heterocyclischer Ringerweiterung als potentielle Kupplungspartner in metallorganischen Reaktionen

Wie die Methoxybenzonitrilderivate sind alle Halogenbenzonitrile bei Raumtemperatur Feststoffe mit hohen Schmelz- und Siedepunkten. Die Reaktion wird deshalb auch hier in einer Schmelze der Halogenderivate durchgeführt, in der das Natriumamid eine ausreichende Löslichkeit aufweist.

Das 4-Chlorderivat **21** konnte mit einer Ausbeute von 20 Prozent erhalten werden. Die Signale der NMR-Spektren konnten vollständig zugeordnet werden. Die Struktur des Chlorderivats **21** wird zusätzlich über die hochauflösende Massenspektrometrie belegt und beweist die erfolgreiche Synthese. Die optischen Spektren von **21** weisen keine auffälligen Besonderheiten im Vergleich zu **8** auf.

Bei der Synthese der Bromderivate **22**, **23** bzw. **24** wurden im Vergleich zu der Bildung des Chlorderivats **21** deutlich bessere Ausbeuten von 43, 48 bzw. 47 % erreicht. Diese liegen etwa im Bereich der Ausbeuten, die bei der Verwendung von Benzonitril und der Methoxybenzonitrilderivate erhalten werden.

Die Signale der NMR-Spektren entsprechen weitgehend denen von **8**. Der Hauptunterschied besteht in den jeweils unterschiedlichen Aufspaltungsmustern des bromsubstituierten Phenylrings. Bei **23** wird durch die *ortho*-Stellung des Bromsubstituenten die NH-Funktion elektronisch beeinflusst und dessen Signal kann im ^1H -NMR-Spektrum dem noch stärker tieffeldverschobenen Signal mit einer chemischen Verschiebung von 12.41 ppm zugeordnet werden. Die NH-Funktion erzeugt im IR-Spektrum eine scharfe Schwingungsbande bei 3376 cm^{-1} .

Offensichtlich verhält sich **23** wie der 2,4-bismethoxysubstituierte Farbstoff **15**, der ebenfalls einen

Substituenten in *ortho*-Stellung zu der NH-Funktion hat.

Die Strukturen aller Bromderivate konnten darüber hinaus mittels Elementaranalyse und hochauflösender Massenspektrometrie belegt werden und ergeben dort das für Brom typische Isotopenmuster.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **22**, **23** und **24** sind in der Lage der Absorptionsmaxima und ihrer Schwingungsstruktur nahezu identisch mit denen von **8**, da die Bromsubstituenten als schwache π -Donoren und starke σ -Akzeptoren nahezu keinen Einfluss auf das Farbstoffsystem haben. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt jeweils unverändert näherungsweise 100 Prozent.

Das 4-Iodderivat **25** wurde mit einer Ausbeute von 10 % erhalten. Die geringe Ausbeute ist durch die Zersetzung des 4-Iodbenzonitrils bei der hohen Reaktionstemperatur begründet, die sich durch die Bildung von elementarem Iod in dem erhaltenen Rohgemisch äußerte. Die Signale der NMR-Spektren konnten vollständig zugeordnet werden und zusammen mit den massenspektrometrischen Daten wird die erfolgreiche Synthese von **25** bewiesen. Wie beim 4-Bromderivat **22** besitzen auch die optischen Spektren von **25** keine auffälligen Besonderheiten im Vergleich zu **8**.

Durch die geringe Ausbeute besonders von **25** konnten nicht die Iodderivate, sondern nur die Bromderivate in ausreichender Menge isoliert werden, um weitere übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen an den Phenylimidazolfarbstoffen zu untersuchen.

Aufgrund der hohen Bezugskosten der Halogenbenzonitrile wurden die Reaktionen mit einem im Vergleich zur Synthese von **8** geringeren Lösungsmittelvolumen der Benzonitrilkomponente durchgeführt. Trotz dieser Reaktionsbedingungen und der dadurch bedingten hohen Konzentrationen der Ausgangsmaterialien und Reaktionsprodukte war die Bildung der zu **9a** und **9b** analogen zweifach substituierten Produkte nur in Spuren und des zu **6** analogen Produkts gar nicht beobachtbar.

Exemplarisch wurde bei der Synthese von **22** versucht, die beiden zweifach anellierten Produkte **26a** und **26b** (vgl. 21) zu isolieren. Nach Analyse der massenspektrometrischen Daten gelang dies nur als Gemisch mit 2,4,6-Tris-(4-bromophenyl)-[1,3,5]triazin, das aus 4-Brombenzonitril ebenfalls bei der Reaktion gebildet wird.

Die optischen Spektren werden von dieser Verunreinigung in der Lage der relativen Maxima kaum beeinflusst, da der Hauptabsorptionsbereich von **26a** und **26b** im Vergleich mit dem Triazin

($\lambda_{\max} \approx 260$ nm) erheblich langwelliger liegt und gleichen denen von **9a** und **9b**.

In Relation zu **9a** und **9b** ist aber eine deutliche Zunahme der relativen Übergangswahrscheinlichkeiten der kurzwelligen Übergänge und ein gedämpftes Absorptionsmaximum zu beobachten. Für diesen Befund gibt es keine einfache Erklärung, da das Vorhandensein zweier Schweratome und eine möglichen Spin-Bahn-Kopplung viele verschiedene Variablen die optischen Spektren (vgl. Abb. 21) beeinflussen.

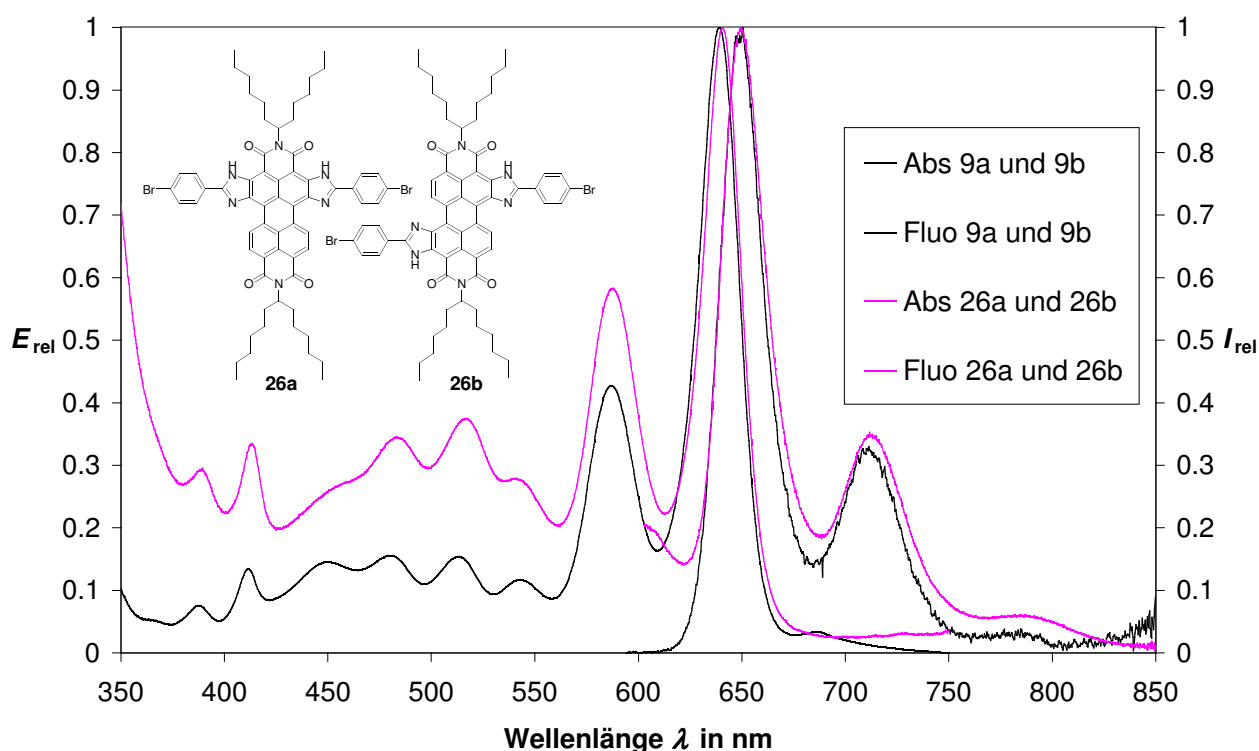


Abbildung 21: Optische Spektren von **26a** und **26b** im Vergleich mit **9a** und **9b**

Es konnte gezeigt werden, dass vor allem die Synthese der Bromderivate **22**, **23** und **24** der einfach phenylimidazolsubstituierten Perylenfarbstoffe, die in metallorganischen Kupplungsreaktionen verwendbar sind, mit guten Ausbeuten gelingt. Das noch deutlich reaktivere Iodderivat ist direkt jedoch nur bedingt zugänglich.

Zudem ist prinzipiell auch bei anderen Benzonitrilderivaten eine Synthese der zweifach phenylimidazolsubstituierten Produkte möglich. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit aber nur eine Bildung in Spuren nachgewiesen werden.

2.2.3 *Lateral bromphenylimidazolerweiterte Perylenfarbstoffe in metallorganischen Kupplungsreaktionen*

In der Imidazolstruktur steht das freie Elektronenpaar des dopplett gebundenen Stickstoffatoms senkrecht aus der Ringebene heraus und kann mit Übergangsmetallen Komplexverbindungen ausbilden. In der Literatur sind zahlreiche Komplexe mit den als Katalysatoren häufig verwendeten Übergangsmetallen, wie Nickel⁴¹, Kupfer⁴¹, Platin⁴² und Palladium⁴², bekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll im Folgenden exemplarisch untersucht werden, ob die Phenylimidazolfarbstoffe zu übergangsmetallkatalysierten Reaktionen befähigt sind, oder ob eine Komplexierung des Übergangsmetalls durch den Phenylimidazolrest die Reaktion deutlich verschlechtert oder sogar verhindert.

Die *Rosenmund-von Braun-Reaktion* ist seit den Arbeiten von A. Pongratz⁴³ vor 80 Jahren bekannt und stellt eine einfache Methode dar, direkt aus Arylhalogeniden durch Umsetzung mit Kupfer(I)cyanid in einem polaren hoch siedenden Lösungsmittel zu Arylnitrilen zu gelangen.

In einer modifizierten Variante unter Verwendung von $\text{Zn}(\text{CN})_2$ und $\text{Pd}(0)$ -Katalyse gelang Wasielewski eine zweifache Cyanierung des Perylenbisimidkerns und beweist die prinzipielle Möglichkeit der Verwendung der *Rosenmund-von Braun-Reaktion* zur Funktionalisierung der Perylenfarbstoffe.⁴⁴ Bei der direkten Cyanierung des Kerns unter Verwendung von CuCN wird von ihm keine Bildung des Cyanoperilylenfarbstoffs als Produkt beschrieben.

Nach einer Vorschrift von Staab⁴⁵ wurden die Bromderivate **22** und **24** mit CuCN in siedendem Dimethylformamid (DMF) umgesetzt (vgl. Abb. 22). Entgegen dem Substitutionsversuch von Wasielewski an dem durch die Carbonylgruppen der Imidfunktionen desaktivierten Perylenkern gelingt am Phenylrest der Phenylimidazolfarbstoffe die Cyanierung.

Der Phenylimidazolring hat demnach auf die kupferkatalysierte *Rosenmund-von Braun-Reaktion* keine beobachtbare Auswirkung, sondern es ist sogar gelungen, ein Perylenderivat unter neuen und vereinfachten unbekannten Reaktionsbedingungen umzusetzen.

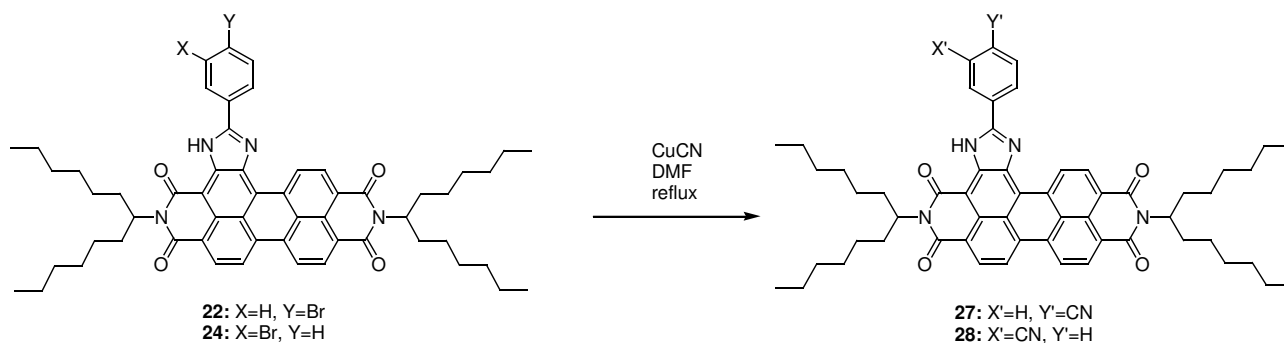


Abbildung 22: Rosenmund-von Braun-Reaktion der Bromphenylimidazolderivate **22** und **24**

Die erfolgreiche Synthese und die Struktur von **27** und **28** konnte durch die NMR-Spektren und hochauflösende Massenspektrometrie belegt werden. In den Massenspektren waren keine Signale des bromierten Edukts mehr nachweisbar. Im IR-Spektrum zeigten beide Substanzen zudem für den CN-Substituenten typische, vorher nicht vorhandene Banden in einem charakteristischen Bereich zwischen 2200 und 2235 cm^{-1} .

Das Absorptionsmaximum von **22** ist aufgrund der in Konjugation stehenden *para*-ständigen Nitrilfunktion und der daraus resultierenden zusätzlichen lateralen Erweiterung des π -Systems im Vergleich zu dem unsubstituierten Farbstoff **8** um 2 nm auf einen Wert von 589.8 nm bathochrom verschoben. Dies bestätigt die Ergebnisse, die für das 4-Formylderivat **20** erzielt wurden. Genau wie bei **20** bewirkt ein in Konjugation stehender Akzeptorsubstituent am Phenylring der Farbstoffe durch die zusätzliche laterale Erweiterung des π -Systems einen bathochromen Shift in der Absorption.

Bei **28** ist die Nitrilfunktion in *meta*-Stellung und steht demnach nicht in Konjugation zum π -System des Perylenkerns. Sie hat keinen Einfluss auf das Farbstoffsystem und das Absorptionsmaximum von **28** ist ähnlich dem von **8**.

Die *Suzuki-Miyaura-Reaktion* ist eine effektive palladiumkatalysierte C-C-Kupplungsreaktion ausgehend von Alkyl- oder Arylhalogeniden und Organoboronsäurederivaten. Sie verläuft unter milden Bedingungen, toleriert eine breites Spektrum an funktionellen Gruppen und im Verlauf der Reaktion werden nur untoxische Nebenprodukte gebildet. Sie hat sich auf diese Weise neben der standardmäßigen Verwendung im Labor auch als gängige Methode in der industriellen Produktion etabliert.⁴⁶

Die *Suzuki-Miyaura-Reaktion* eignet sich aufgrund dieser Eigenschaften und weil kein weiteres Übergangsmetallelement beteiligt ist besonders für die Untersuchung der Reaktivität der

Phenylimidazolfarbstoffe in palladiumkatalysierten Reaktionen. Als Beispiel wurde die Biarylbindung durch Umsetzung des 4-Bromphenylimidazolderivats **22** und der kommerziell erhältlichen Phenylboronsäure gewählt. Die Gruppe um Müllen konnte bereits die prinzipielle Möglichkeit der Verwendung der *Suzuki-Miyaura-Reaktion* zur Funktionalisierung von Perylenfarbstoffen zeigen.⁴⁷

In einem ersten Versuch wurde **22** mit Phenylboronsäure unter Palladium(II)acetat und DABCO-Katalyse in DMF als Lösungsmittel nach einer Vorschrift von Li⁴⁸ umgesetzt. Als Base diente das gut lösliche Cäsiumcarbonat.

Trotz einer Reaktionsdauer von 20 Stunden wurde unter diesen Reaktionsbedingungen keine Produktbildung beobachtet. Dies wurde durch eine massenspektrometrische Analyse bestätigt. Das Edukt konnte nach säulenchromatographischer Reinigung zurück gewonnen werden.

Eine mögliche Erklärung ist die mäßige Reaktivität der Bromorganyle in der *Suzuki-Miyaura-Reaktion*. Eine Verwendung der analogen Iodspezies **25** ist aber aufgrund der oben besprochenen geringen Ausbeuten in dessen Synthese nicht praktikabel.

In einem weiteren Versuch wurde erneut Palladium(II)acetat als Katalysator verwendet, sowie Kaliumphosphat als Base. Außerdem erfolgte die Zugabe von Tetrabutylammoniumbromid, das wie in der Literatur beschrieben, die Reaktivität der intermediär gebildeten Palladiumspezies stark erhöht und damit die Reaktion beschleunigt. Es gelang so die Synthese des Bisarylderivats **29** in moderaten Ausbeuten von 22 Prozent.

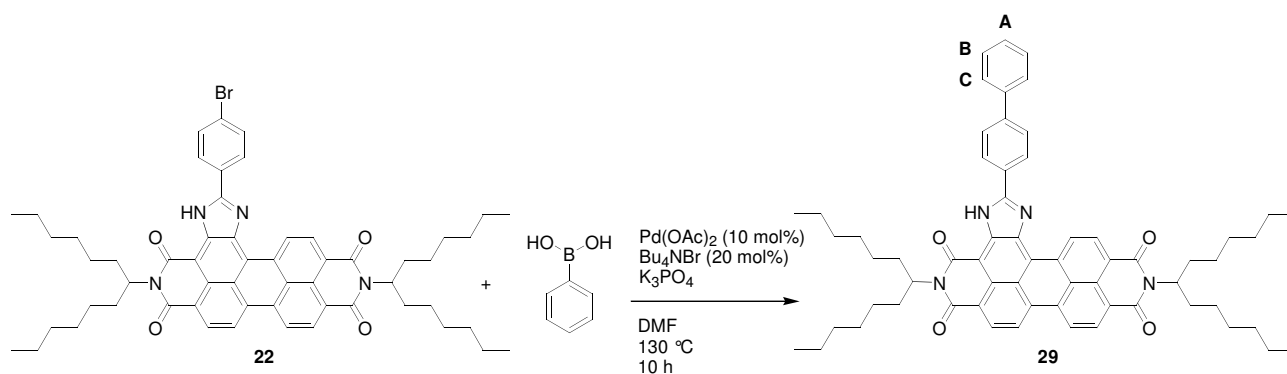


Abbildung 23: Synthese des Biarylfarbstoffs **29** durch Suzuki-Miyaura-Reaktion an **22** und Zuordnung der neuen NMR-Signale

Die Produktbildung und die Struktur der Produkte wurde mittels hochauflösender Massenspektrometrie bestätigt; es wurde kein Eduktsignal mehr detektiert. Das ¹H-NMR-Spektrum

zeigt die drei neuen Signale des Phenylrests mit einer chemischen Verschiebung von 7.45 (A), 7.53 (B) und 7.73 ppm (C), die aufgrund des COSY-NMR-Spektrum, des Aufspaltungsmusters und ihrer Integralwerte, wie in Abbildung 23 dargestellt, zugeordnet werden können.

Durch die laterale Erweiterung des π -Systems besitzt **29** ein im Vergleich zu **8** und **22** bathochrom verschobenes Absorptionsspektrum mit einem Absorptionsmaximum von 591 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt näherungsweise 100 Prozent.

Es konnte gezeigt werden, dass die Phenylimidazolfarbstoffe auch in einer rein palladiumkatalysierten Reaktion erfolgreich substituiert werden können und die Reaktion nicht durch Komplexierung mit dem Imidazolrest verhindert wird.

Die *Sonogashira-Reaktion* ist eine der wichtigsten Methoden in der organischen Chemie zur Synthese von Arylalkinen oder konjugierten Eninen aus Aryl- oder Alkenylhalogeniden oder -triflaten und einem terminalen Alkin. Sie verläuft unter Palladiumkatalyse, häufig in Anwesenheit eines Kupfercokatalysators und einer nicht-nucleophilen Base, meist ein Trialkylamin.⁴⁹

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass übergangsmetallkatalysierte Reaktionen mit den Phenylimidazolbromiden sowohl unter Kupfer- als auch unter Palladiumkatalyse möglich sind.

Diese Erkenntnisse sollen durch die Umsetzung unter den Bedingungen der *Sonogashira-Reaktion* in Anwesenheit beider Übergangsmetallelemente noch einmal verifiziert werden. In einer Arbeit von *Jonathan* konnte bereits gezeigt werden, dass mit der *Sonogashira-Reaktion* erfolgreich eine Funktionalisierung an einem Perylenderivat möglich ist.⁵⁰

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Untersuchung der Reaktivität der Phenylimidazolderivate Reaktionsbedingungen gewählt, die sich an den klassischen *Sonogashira*-Bedingungen orientieren. Dafür wurde das 4-Bromphenylimidazolderivat **22** mit katalytischen Mengen an $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und CuI und einem Überschuss an Trimethylsilylacetylen in einem Gemisch aus THF und Triethylamin zur Reaktion gebracht und es konnte erfolgreich der acetylensubstituierte Farbstoff **30** synthetisiert werden (vgl. Abb. 24)⁵¹. Aufgrund der geringeren Reaktivität der Bromspezies in palladiumkatalysierten Reaktionen bedurfte es einer langen Reaktionsdauer von ein bis zwei Tagen und einem deutlichen Überschuss der Acetylenkomponente. Auf diese Weise wurden auch Ausbeuteverluste durch die mögliche *Glaser-Kupplung* als Nebenreaktion vermieden. Es konnten Ausbeuten zwischen 55 und 65 Prozent erzielt werden. Mit einer äquimolaren Menge an Trimethylsilylacetylen wurde nur eine unvollständige Produktbildung, mit einem

säulenchromatographisch nur schwer trennbaren Edukt/Produktgemisch erreicht.

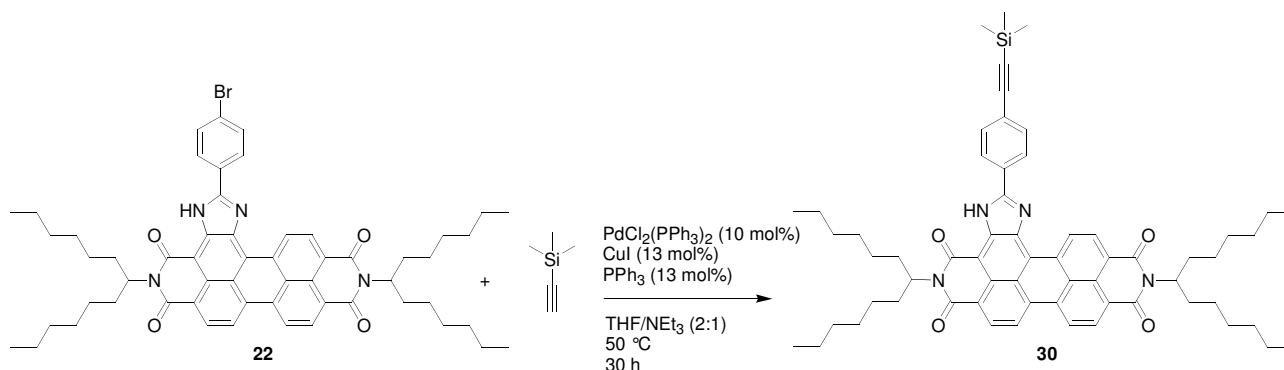


Abbildung 24: Synthese von Farbstoff **30** durch Sonogashira-Reaktion aus **22** und Trimethylsilylacetylen

Die Produktbildung und die Struktur der Produkte wird mit der hochauflösenden Massenspektrometrie bestätigt. Das Spektrum weist außerdem keine Signale des bromierten Edukts mehr auf und die relevanten Zerfallsprodukte können nur dem Farbstoffderivat **30** zugeordnet werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die zusätzlichen Signale der Trimethylsilylprotonen mit einer typischen chemischen Verschiebung von 0.07 und 0.33 ppm und einem Integralwert von insgesamt 9H. Die Protonen der zur Acetylenfunktion benachbarten CH-Gruppen des Phenylrings sind im Vergleich zu denen des Edukts leicht hochfeldverschoben und besitzen eine chemische Verschiebung von 7.72 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten die Signale der Trimethylsilylrestes ebenfalls mit einer typischen chemischen Verschiebung bei 0.12 und 1.25 ppm auf. Die Alkinprotonen können den Signalen bei 98.8 und 104.3 ppm zugeordnet werden.

Durch die laterale Erweiterung des π -Systems um die Alkinfunktion wird eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 5 nm auf 592.2 nm bewirkt. Zudem wird eine signifikante Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit der kurzwelligen Übergänge registriert.

Die Fluoreszenzquantenausbeute bleibt durch die Substitution unverändert bei einem Wert von näherungsweise 100 Prozent.

Der Farbstoff **30** findet in *Kap 2.6.2.4* Anwendung als Ausgangsmaterial bei der Synthese orthogonaler bichromophorer Systeme.

Es konnte exemplarisch an drei übergangsmetallkatalysierten Reaktionen gezeigt werden, dass die Phenylimidazolkomponente keinen differenzierbaren Einfluss auf die Reaktivität in

übergangsmetallkatalysierten Reaktionen besitzt. Es ist zu vermuten, dass diese eher durch die geringere Reaktivität des Bromsubstituenten und die im Verhältnis niedriger konzentrierten Reaktionslösungen gesteuert werden. Meist werden bei der Untersuchung übergangsmetallkatalysierter Reaktionen niedermolekulare Substanzen verwendet. Die großen Perylenfarbstoffmoleküle bedürfen im Verhältnis dazu einer deutlich erhöhten Lösungsmittelmenge für eine ausreichende Löslichkeit.

2.3 *Alkylierung des Imidazolstickstoffatoms der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe*

Die Methylierung des Imidazolstickstoffatoms des lateral heterocyclisch erweiterten Farbstoffs **8** ist wie in *Kap. 1.3* beschrieben unter den gewählten Bedingungen in THF als Lösungsmittel bisher nur mit Dimethylsulfat als Alkylierungsreagenz gelungen.

Im Folgenden werden Substitutionsreaktionen am Stickstoffatom der Phenylimidazolfarbstoffe mit verschiedenen reaktiven Alkylhalogeniden und unter Variation des Lösungsmittels untersucht.

2.3.1 *Substitutionsreaktionen mit Benzylhalogeniden*

In S_N2 -Reaktionen ist ein Angriff in Benzylstellung stark begünstigt. Die Begründung hierfür ist eine elektronische Stabilisierung des Übergangszustands. Im Übergangszustand richtet sich das π -Elektronensystem des Arylrestes so aus, dass es in einer Ebene mit der des $2p_z$ -Atomorbitals des angegriffenen C-Atoms liegt, wodurch dieses Orbital Teil des delokalisierten π -Elektronensystems wird. Dies führt zu einer Absenkung der Energie und einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.⁵²

Auf Grund dieser hohen Reaktivität wurden benzyliche Halogenderivate ausgewählt um erste Substitutionsversuche durchzuführen.

Um das Stickstoffatom des Imidazolrings von **8** in ein besseres Nucleophil für den Angriff am Alkylhalogenid umzuwandeln, wurde es mit Kaliumcarbonat deprotoniert.

Eine weitere Erhöhung der Reaktivität in S_N2 -Reaktionen wurde außerdem durch die Verwendung von dipolar-aprotischen Lösungsmitteln (DMF oder *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-propylenharnstoff [DMPU]) erreicht.

Unter diesen Reaktionsbedingungen konnten die in Abbildung 25 dargestellten Farbstoffe synthetisiert werden.

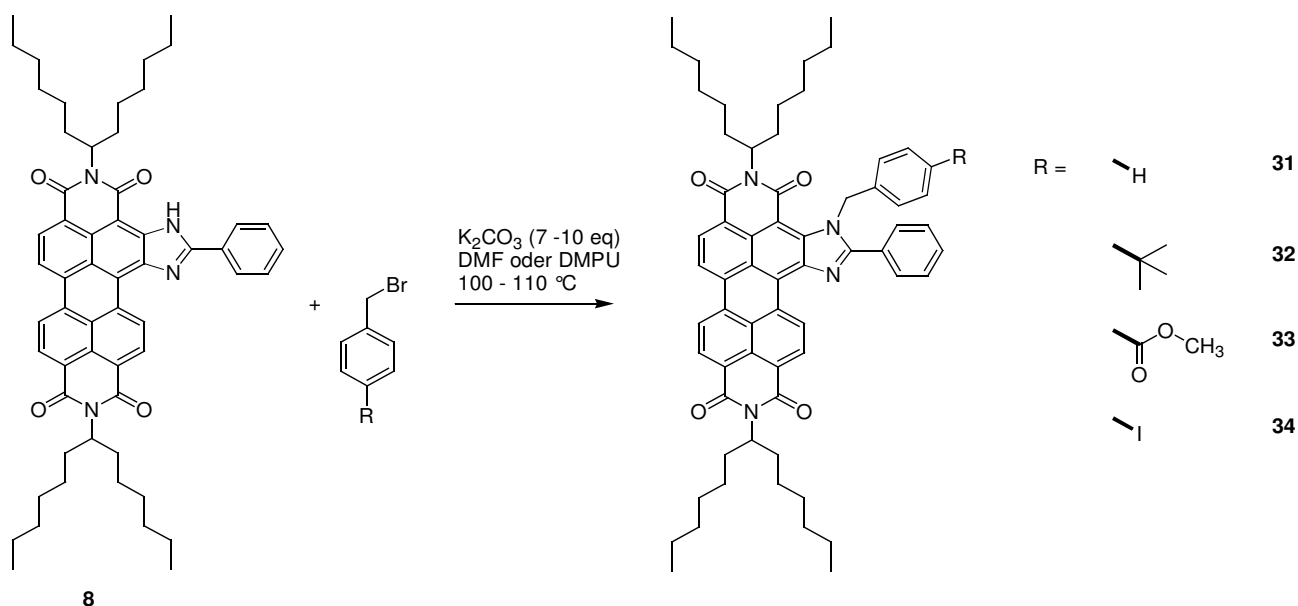


Abbildung 25: Substitutionsreaktion von **8** durch Umsetzung mit Benzylbromidderivaten

Die Synthese von **31** und **32** gelang mit dem jeweiligen Benzylbromid und Kaliumcarbonat (beide in großem Überschuss) in DMF als Lösungsmittel. Es wurde jeweils keine vollständige Umsetzung beobachtet. Die säulenchromatographische Trennung war bei **31** sehr aufwendig, da Edukt und Produkt einen sehr ähnlichen R_f -Wert haben. Es konnte deshalb nur ein geringer Teil als Reinsubstanz erhalten werden. Durch den sperrigen *tert*-Butylrest bei **32** und dem daraus resultierenden deutlich kleineren R_f -Wert gelang die Trennung hier deutlich besser und es konnte eine gesteigerte Ausbeute von 65 Prozent Reinsubstanz erzielt werden.

Die erfolgreiche Produktbildung und die Struktur von **31** wurde mittels hochauflösender Massenspektrometrie belegt. Bei **32** gelang dies durch eine Elementaranalyse. Bei beiden Farbstoffen treten keine Signale der Edukte in den Massenspektren auf. In den ^1H -NMR-Spektren fehlt im Vergleich zu dem Edukt **8** jeweils das Signal der NH-Funktion. Die benzyliche CH_2 -Gruppe ist diastereotop und liefert zwei überlagerte Dublettsignale mit einer chemischen Verschiebung im Bereich von 6.10-6.20 ppm.

Die beiden weiteren Signale des Benzylrests werden durch den elektronischen Einfluss in der Peripherie des Perylenmoleküls im Vergleich zu den Signalen der Benzylbromidedukte hochfeldverschoben in einem Bereich zwischen 6.5 und 7.0 ppm registriert.

Durch die räumliche Nähe des Benzylrests werden die Signale der β - CH_2 -Gruppen des 1-Hexylheptylrests in dessen Anisotropiekegel in zwei Signalsätze aufgespalten.

In den optischen Spektren ist das Absorptionsmaximum von **31** und **32** jeweils um ca. 5 nm im

Vergleich zu dem Spektrum des Edukts **8** hypsochrom verschoben. Vermutlich wird der Imidazolring durch den sterischen Anspruch des Benzylsubstituenten leicht verzerrt und kann etwas schlechter an der Konjugation mit dem aromatischen Perylenkern teilnehmen.

Die Farbstoffe besitzen eine Fluoreszenzquantenausbeute von näherungsweise 100 Prozent.

Bei der Synthese der Farbstoffe **33** und **34** wurde anstelle von DMF DMPU als Lösungsmittel verwendet. DMPU wurde von *Seebach* als Ersatz für das karzinogen wirkende Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) entwickelt.⁵³

Ähnlich wie HMPT ist es in der Lage besonders stabile Kation-Ligand-Komplexe auszubilden und erhöht so deutlich die Reaktivität anionischer Nucleophile in S_N2-Reaktionen.

Unter Verwendung von DMPU und durch eine verlängerte Reaktionsdauer konnte der Umsatz derart gesteigert werden, dass bei der Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie keinerlei Edukt mehr festgestellt wurde.

Die erfolgreiche Produktbildung und die Struktur von **33** und **34** wurden jeweils mittels hochauflösender Massenspektrometrie belegt und es konnten keine Eduktsignale festgestellt werden. Bei **34** wurde zudem eine korrekte Elementaranalyse erhalten. In den ¹H-NMR-Spektren beider Substanzen ist das Signal der NH-Funktion jeweils nicht mehr vorhanden. Ansonsten ähneln sie den Spektren der anderen Benzylderivate. Es tritt ebenfalls die Aufspaltung der β-CH₂-Gruppen in zwei Signalsätze auf.

Durch den sterischen Anspruch infolge der *para*-ständigen Substituenten erfolgt eine stärkere hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima um 6 nm bei **33** und 7 nm bei **34**.

Wird der Phenylimidazolfarbstoff **33** in siedendem Ethanol mit Kaliumhydroxid behandelt, gelingt die Verseifung des Methylesters und es wird das Farbstoffderivat **33a** mit der freien Carbonsäure gebildet, das eindeutig spektroskopisch und spektrometrisch charakterisiert werden konnte. Das Lösungsverhalten von **33a** ist durch die Einführung der polaren Carboxylfunktion deutlich verändert und es ist in polar-protischen Lösungsmitteln wie Ethanol oder Methanol schon gut löslich. Auf die optischen Eigenschaften hat die Carbonsäurefunktion keinen wesentlichen Einfluss. Aktuell wird das Farbstoffderivat **33a** auf eine Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen, den sog. Grätzelzellen, untersucht. Bei dem Phenylimidazolfarbstoff **34** ist es gelungen, die ursprüngliche NH-Funktion so zu substituieren, dass eine weitere Verwendung in metallorganischen Folgereaktionen wie der *Sonogashira-Reaktion* möglich ist. **34** kann als Intermediat bei der Synthese bichromophorer Farbstoffsysteme eingesetzt werden (*siehe Kap. 2.6.2.1*).

Bei der Synthese von **37** war die Schützung der Aldehydfunktion als entsprechendes Acetal notwendig, um eine Reaktion eines Formylbenzylbromids in den stark basischen Bedingungen der Substitutionsreaktion zu ermöglichen. Sie wurde analog der Synthese von **18** durchgeführt und es konnte das acetalgeschützte Benzylbromid **35** erhalten werden.

Dieses wurde anschließend mit einem Überschuss an Kaliumcarbonat in DMPU umgesetzt und es wurde der Farbstoff **36** erhalten.

Der Phenylimidazolfarbstoff **36** wurde nicht isoliert, sondern es erfolgte eine sofortige Entschützung durch Behandlung mit einem Gemisch aus Eisessig und 2N Salzsäure unter Bildung von **37** (vgl. Abb. 26).

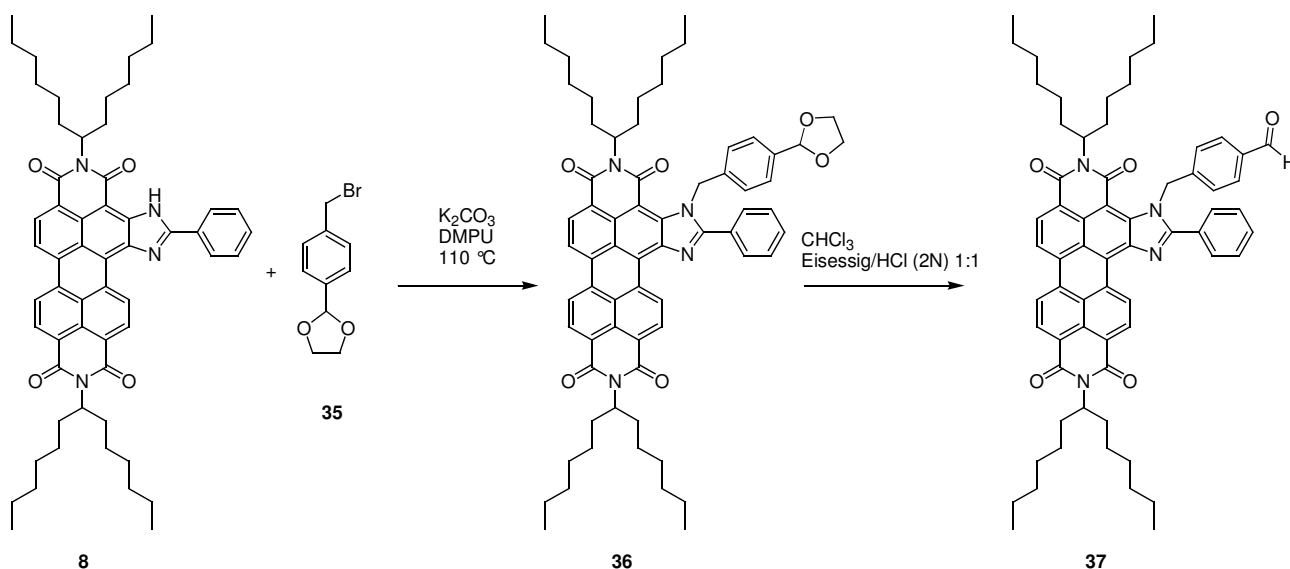


Abbildung 26: Synthese von 4-(4-Formylbenzyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo [4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**37**)

Die Struktur des Produkts wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie und eine korrekte Elementaranalyse belegt. Im ^1H -NMR-Spektrum und im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die charakteristischen Aldehydsignale mit einer chemischen Verschiebung von 9.76 bzw. 191.2 ppm beobachtet.

37 zeigt eine vergleichbare hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um ca. 6 nm auf 581 nm, wie sie bei den anderen benzylsubstituierten Phenylimidazolfarbstoffen vorhanden ist.

Wie in Kap 2.5.1 dargestellt, kann Farbstoff **37** erfolgreich in einer polymeranalogen Reaktion zu einem wasserlöslichen Farbstoffsystem umgesetzt werden.

Mit den bereits beschriebenen Reaktionsbedingungen mit einem Überschuss an Kaliumcarbonat und in DMPU als Lösungsmittel konnte eine präparativ einfache und effiziente Methode entwickelt werden, um das Stickstoffatom des Phenylimidazolrings der einfach lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe gezielt zu alkylieren. Über diese Methode können zahlreiche Substrate in den thermisch und chemisch stabilen Farbstoff eingeführt werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **8** mit näherungsweise 100 Prozent wird durch die Substitution an dieser Position nicht beeinflusst.

Das Isomerengemisch der zweifach phenylimidazolsubstituierten Farbstoffe **9a** und **9b** konnte bisher nur unter Verwendung von Dimethylsulfat an den Stickstoffatomen methyliert werden. Es sollte daraufhin untersucht werden, ob eine analoge Substitution mit Benzylbromidderivaten möglich ist. Durch Umsetzung von **9a** und **9b** mit *p*-*tert*-Butylbenzylbromid in DMPU als Lösungsmittel gelang die Synthese der zweifach substituierten Farbstoffderivate **38a** und **38b**. Die Struktur der Produkte konnten über den M^+ -Peak des Moleküls in der hochauflösenden Massenspektrometrie und mit einer Elementaranalyse bestätigt werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **38a** und **38b** ist das Signal der NH-Funktion nicht mehr vorhanden, stattdessen treten zusätzliche Signale der stickstoffgebundenen CH_2 -Gruppen bei einer chemischen Verschiebung von 6.06 und 6.12 ppm und das Signal der *tert*-Butylprotonen bei 1.15 ppm auf. Die Signale der α -CH- und der β - CH_2 -Gruppen der 1-Hexylheptylreste werden in zwei Signalsätze mit ähnlicher Intensität der Integralwerte aufgespalten. Diese Aufspaltung wird auch bei den Signalen des Benzyl- und des Phenylrests beobachtet. In der Probe liegen die zwei verschiedenen Regioisomere des zweifach substituierten Phenylimidazolfarbstoffs ähnlich wie bei der Untersuchung von **9a** und **9b** in ungefähr gleichen Anteilen vor.

Das Absorptionsmaximum von **38a** und **38b** wird durch den sterischen Einfluss der Substituenten um 11 nm im Vergleich mit **9a** und **9b** hypsochrom verschoben. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt näherungsweise 100 Prozent.

Eine Substitution von Farbstoff **6**, bei dem sich die Phenylimidazolreste auf einer Seite befinden, war unter Verwendung von *p*-*tert*-Butylbenzylbromid nur in geringen Mengen möglich und mittels massenspektrometrischer Analyse nachweisbar. Vermutlich erzeugen die beiden Phenylimidazolreste auf einer Seite zusammen mit den 1-Hexylheptylresten eine sterisch deutlich

anspruchsvollere Umgebung, die einen Angriff sowohl der Base als auch des Elektrophils erschweren. Dies bestätigt die Beobachtung von A. Obermeier, dass die Protonen der NH-Funktionen von **6** deutlich schwerer als die von **8** bzw. **9a** und **9b** deprotoniert werden.

2.3.2 *Substitutionsreaktionen mit aliphatischen Halogeniden*

Auch primäre aliphatische Bromide und Iodide reagieren bereitwillig mit einer Vielzahl an Nucleophilen in nucleophilen Substitutionen nach einem S_N2-Mechanismus. Die Halogenatome sind gute Abgangsgruppen und der Angriff am primären Kohlenstoffatom wird nicht durch Substituenteneffekte behindert. Im Gegensatz zu den Benzylhalogeniden sind sie jedoch nicht zusätzlich durch eine Stabilisierung des Übergangszustands aktiviert.

Im voran gegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass eine erfolgreiche und synthetisch einfache Alkylierung des Imidazolstickstoffatoms mit verschiedenen Benzylbromidderivaten möglich ist.

Es wurden die primären Alkyl iodide 1-Iodpentan, 1-Iodbutan und Allyliodid in einer Umsetzung von **8** in DMF untersucht, da diese eine höhere Reaktivität und einen höheren Siedepunkt besitzen als die homologen Alkylbromide. Hier sind Reaktionstemperaturen erreichbar, wie sie im Fall der Substitutionen mit den Benzylbromiden angewendet wurden.

Ausgehend von dem Phenylimidazolfarbstoff **8** konnten erfolgreich die butyl-, pentyl- und allylsubstituierten Farbstoffe **39**, **40** und **41** synthetisiert werden. Die Reaktivität der Alkyl iodide in DMF als Lösungsmittel zeigte sich vergleichbar mit der Reaktivität der Benzylbromidderivate und es gelang auch hier nur eine teilweise Umsetzung.

Unter Verwendung eines sehr großen Überschuss der Alkyl iodidkomponente (>30 Äquivalente) und verlängerter Reaktionszeiten gelang es im Fall des Butyliodids, Umsätze zu erreichen, bei denen kein Edukt mehr nachweisbar war. Bei der Synthese des Allylderivats **41** gelang dies nicht, trotz der zusätzlichen Aktivierung des elektrophilen Zentrums durch eine ähnliche Stabilisierung des Übergangszustands wie bei den Benzylhalogeniden.

Die aliphatisch substituierten Farbstoffe besitzen einen nahezu identischen *R_f*-Wert wie das Edukt **8** und eine Reinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie über Kieselgel gelang trotz mehrerer Trennungsversuche mit unterschiedlichen Laufmittelgemischen nicht.

Die Isolierung der Produkte **40** und **41** von **8** ist jedoch möglich, wenn zuerst das Rohprodukt mit

einer starken Base wie DBN deprotoniert und anschließend eine säulenchromatographische Reinigung über Aluminiumoxid durchgeführt wird. Es konnten so ausschließlich die nicht deprotonierbaren stickstoffsubstituierten Produkte eluiert werden. Das deprotonierte Edukt wurde nach Reprotonierung durch ein Chloroform-Eisessig-Gemisch zurückgewonnen.

Wurde DMPU als Lösungsmittel eingesetzt, konnte auch bei den aliphatischen Alkylhalogeniden eine deutliche verbesserte Produktbildung beobachtet werden und es konnten die in Abbildung 27 gezeigten Farbstoffderivate synthetisiert werden. Im Fall der Halogenide mit niedrigeren Siedepunkten wurde eine längere Reaktionszeit benötigt, um die notwendigerweise geringere Reaktionstemperatur auszugleichen.

Eine Alkylierung ist in DMPU sogar bei Raumtemperatur möglich. Bei einer Methylierung kann im Gegensatz zu der Umsetzung in THF, die mit Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel durchgeführt werden musste, das etwas weniger toxische Methyljodid verwendet werden.

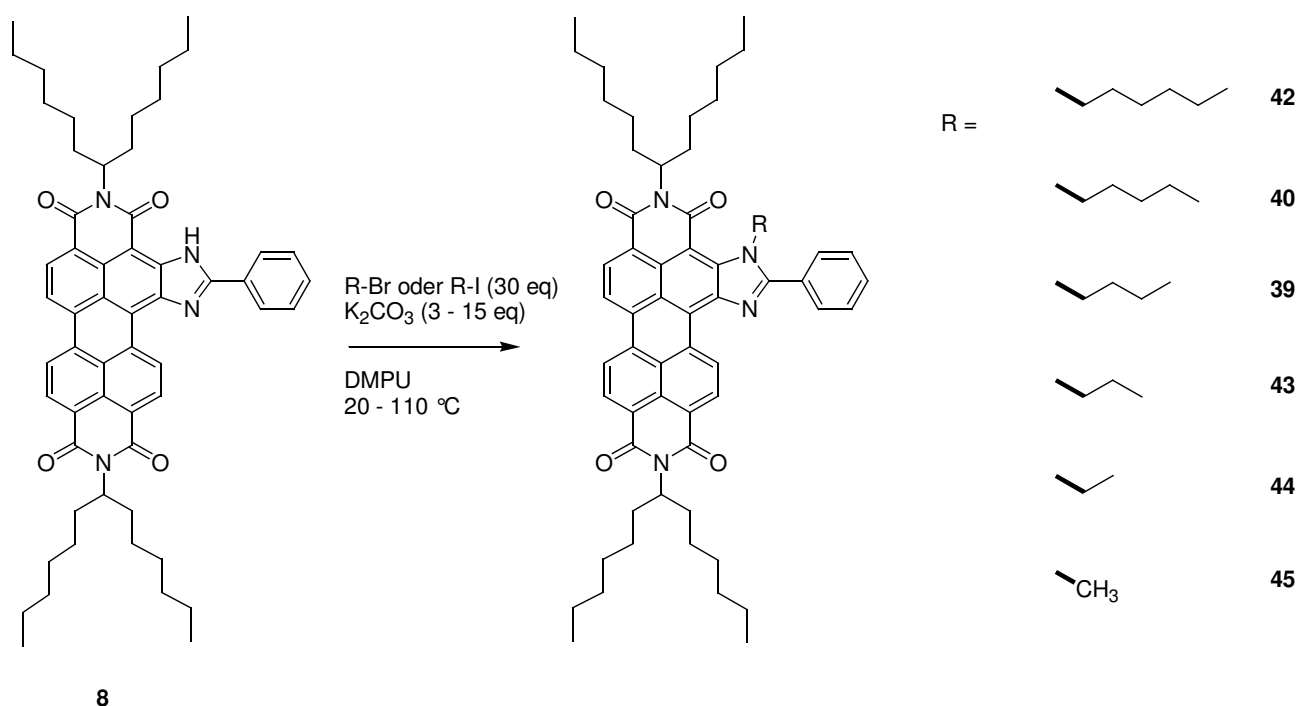


Abbildung 27: Synthese aliphatisch substituierter Phenylimidazolfarbstoffe durch Umsetzung in DMPU

Alle aliphatisch substituierten Farbstoffe konnten in Ausbeuten zwischen 78 und 85 Prozent erhalten werden. Die erfolgreiche Produktbildung und die Struktur der Produkte wurde jeweils mittels hochauflösender Massenspektrometrie belegt. Bei keinem der substituierten

Farbstoffderivate war im ^1H -NMR-Spektrum das NH-Signal des Edukts **8** beobachtbar. Dafür konnte als signifikantes Merkmal die stickstoffgebundene CH_2 -Gruppe den Signalen mit einer chemischen Verschiebung von 4.70-5.00 ppm zugeordnet werden. Das Signal der Methylgruppe von **45** befindet sich noch weiter hochfeldverschoben bei einer chemischen Verschiebung von 3.98 ppm.

Die auch bei den benzylsubstituierten Phenylimidazolfarbstoffen beobachtete Aufspaltung der Signale der β - CH_2 -Gruppe in zwei Signalsätze ist bei den aliphatisch substituierten Produkten mit Ausnahme des Methylderivats **45** ebenfalls vorhanden. Sie ist jedoch durch den geringeren sterischen Anspruch der Alkylketten weniger stark ausgeprägt.

Das Absorptionsmaximum der Farbstoffe **39** bis **45** ist im Vergleich zu **8** hypsochrom verschoben auf Werte zwischen 583.6 und 584.6 nm. Die jeweilige Verschiebung der Absorptionsmaxima ähnelt einander stark und der relative Unterschied durch die Verzerrung des Imidazolrings nimmt nicht linear mit der Kettenlänge zu. Es ist zu vermuten, dass bei größerer Kettenlänge in zunehmendem Maße ein statistisches Knäuel gebildet wird, das die relativen Größenunterschiede minimiert.

Mit den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Standardbedingungen wurde versucht, eine Substitutionsreaktion mit einem sekundären Halogenid durchzuführen. Als Beispiel wurde 3-Brompentan gewählt. Es konnte jedoch keine Produktbildung beobachtet werden.

2.3.3 Substitutionsreaktionen mit terminal funktionalisierten aliphatischen Halogeniden

Eine Substitution der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe ist mit aliphatischen Bromiden und Iodiden in guten Ausbeuten möglich. Im Folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Reaktionsbedingungen auf die Verwendung in Substitutionsreaktionen mit terminal funktionalisierten aliphatischen Halogeniden untersucht werden.

Die Synthese des allylsubstituierten Phenylimidazolderivats **41** durch Umsetzung in DMF wurde bereits vorgestellt. Es bedarf hier jedoch eines zusätzlichen Reinigungsschritts mit Deprotonierung

und säulenchromatographischer Reinigung über Aluminiumoxid.

Soll dieser vermieden werden, ist eine vollständige Umsetzung erforderlich, die durch Verwendung von DMPU als Lösungsmittel gelingt. Das substituierte Produkt **41** wurde hierbei in hervorragenden Ausbeuten von 95 Prozent als isoliertes Material erhalten.

Die Struktur des Produkts wurde über eine Elementaranalyse und das Signal des Moleküls in der hochauflösenden Massenspektrometrie belegt.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Allylprodukts ist das NH-Signal im Vergleich zu dem Edukt **8** nicht mehr vorhanden, statt dessen werden mit einer chemischen Verschiebung von 4.44-4.64, 4.81-4.88 und 5.42-5.60 ppm die Signale des Allylrests beobachtet. Die Signale sind durch ihre Lage in der Peripherie des Perylenkerns und des Phenylrings des Phenylimidazolrest verbreitert und es fehlt das typische Kopplungsmuster der endständigen Doppelbindung.

41 zeigt analog zu den anderen stickstoffs substituierten Phenylimidazolderivaten eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 6 nm auf 581.5 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute wird dadurch nicht beeinflusst und beträgt näherungsweise 100 Prozent.

Die chemische und thermische Stabilität verbunden mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten machen **41** zu einem interessanten Ausgangsmaterial für weiterführende Reaktionen an der endständigen Doppelbindung. In *Kap. 2.5.2* wird die Verwendung in der Synthese von Nanopartikeln durch eine Hydrosilylierungsreaktion und in einer weitergehenden Funktionalisierung durch Hydroborierung besprochen.

Das Potential der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe als Kopplungskomponente in Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen konnte bereits gezeigt werden. In den untersuchten Beispielen wurden bisher immer halogenhaltige Farbstoffderivate verwendet.

Die nucleophile Substitution am Imidazolstickstoff bietet nun eine einfache Möglichkeit eine dazu "orthogonale" Funktionalität in das Farbstoffmolekül einzuführen.

Unter Standardbedingungen konnten die in Abbildung 28 gezeigten endständigen Alkine synthetisiert werden. Bei der Synthese von **47** gelingt dies mit dem kommerziell erhältlichen Propargylbromid. Mit dem ebenfalls kommerziell erhältlichen 6-Chlorhex-1-in konnte jedoch keine Produktbildung beobachtet werden. Deshalb wurde in einer klassischen *Finkelstein-Reaktion* durch Reaktion mit Natriumiodid in Aceton nach einer Vorschrift von *N. Guennouni et al*⁵⁴ das reaktivere 6-Iodhex-1-in (**46**) gebildet und erfolgreich in der Synthese von **48** eingesetzt.

Die Synthese von **48** kann anstelle von DMPU in ähnlichen Ausbeuten auch in Tetramethylharnstoff

(TMU = Tetramethylurea) als Lösungsmittel durchgeführt werden. Das strukturell ähnliche TMU hat den Vorteil, dass es etwa um den Faktor 2 billiger ist als DMPU. Auf diese Weise ist eine kosteneffektivere Reaktionsführung möglich.

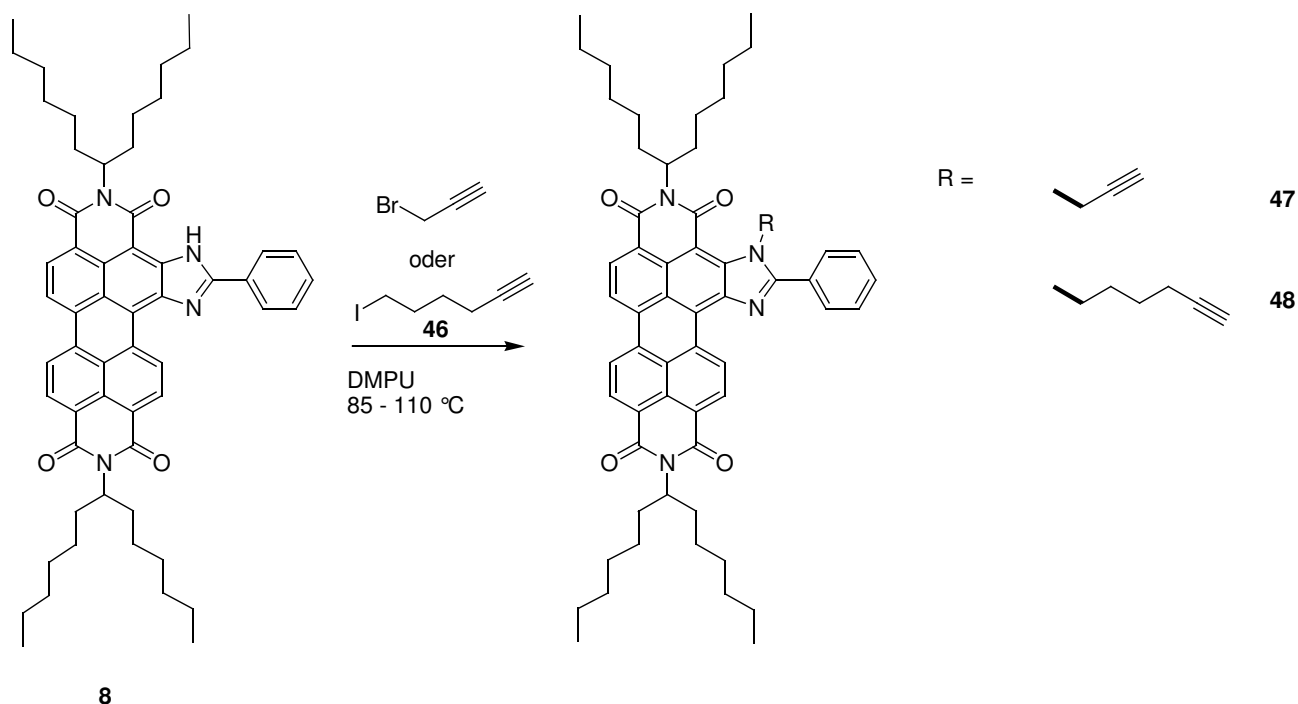


Abbildung 28: Synthese stickstoffalkylierter Phenylimidazolfarbstoffe mit endständiger Alkinfunktion

Die Struktur der Phenylimidazolfarbstoffe **47** und **48** konnten durch eine Elementaranalyse und über das Signal des Molekülions in der hochauflösenden Massenspektrometrie eindeutig identifiziert werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **47** kann das Signal des endständigen Protons an der Alkinfunktion dem Singulett bei 1.99 ppm zugeordnet werden. Bei **48** wird es durch das Signal der β - CH_2 -Gruppe der Seitenkette überlagert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten die Alkinsignale bei einer chemischen Verschiebung von 74.0 bzw. 77.6 ppm für Farbstoff **47** und bei 68.9 und 83.2 ppm für **48** auf.

Auch **47** und **48** zeigen eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt jeweils näherungsweise 100 Prozent.

Beide Farbstoffe dienen als wichtige Intermediate in der Synthese bichromophorer Farbstoffsysteme durch Umsetzung in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen wie der in Kap. 2.6 besprochenen *Sonogashira* oder der *Glaser-Reaktion*.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte bereits gezeigt werden, dass nucleophile Substitutionen ein geeigneter Weg sind, um die Phenylimidazolfarbstoffe mit einer Vielzahl an Substraten zu substituieren. Die Synthese wurde dabei immer mit der deprotonierten NH-Funktion des Imidazolrings als Nucleophil durchgeführt. Eine Reaktion der Phenylimidazolfarbstoffe mit Nucleophilen ist auf diese Weise jedoch nicht möglich.

Durch Umsetzung von **8** mit 1-Brom-3-chlorpropan unter Standardbedingungen in DMPU konnte die stickstoffsubstituierten Farbstoffe **49** und **50** synthetisiert werden (vgl. Abb. 29). Neben der Bildung von **49** durch Angriff am Bromsubstituenten tritt **50** stets als Nebenprodukt auf. Eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur bewirkte keine erhebliche Steigerung der Selektivität.

Aufgrund der geringen strukturellen Unterschiede besitzen beide Farbstoffe einen sehr ähnlichen R_f -Wert und es gelang nicht, sie säulenchromatographisch zu trennen.

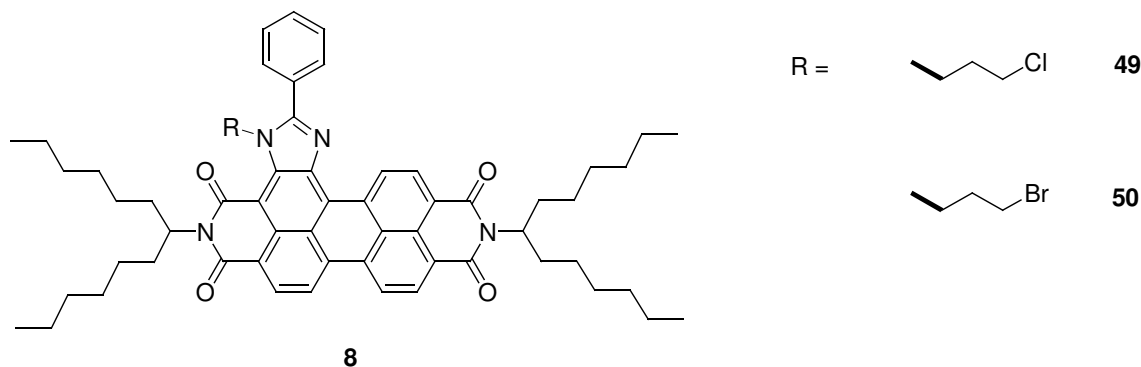


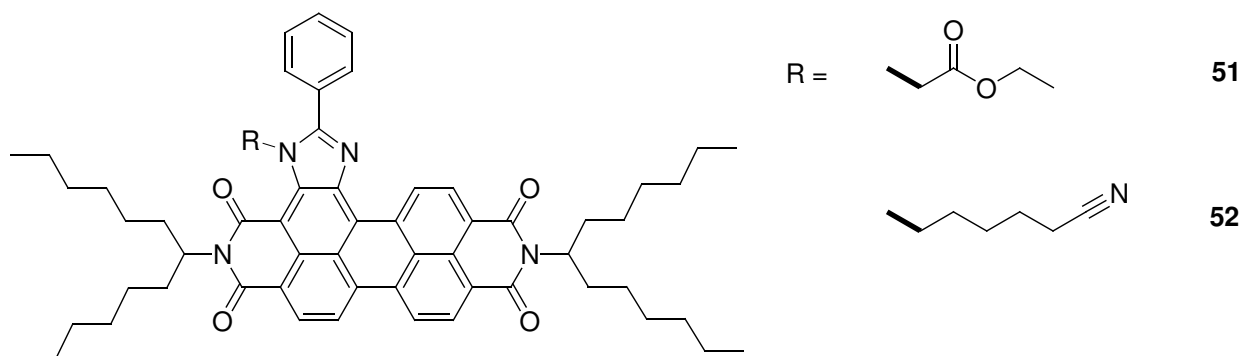
Abbildung 29: Synthese stickstoffalkylierter Phenylimidazolfarbstoffe mit endständigem Halogenatom

Die Struktur beider Produkte konnte mittels hochauflösender Massenspektrometrie belegt werden. Eine Zuordnung des gebildeten Produktverhältnisses gelingt durch die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums. Die charakteristischen Signale der $\text{CH}_2\text{-X}$ -Gruppe können den Triplettsignalen bei einer chemischen Verschiebung von 2.84 ppm für die $\text{CH}_2\text{-Br}$ -Gruppe und 2.99 ppm für die $\text{CH}_2\text{-Cl}$ -Gruppe zugeordnet werden. Die Signale besitzen ein Integralwertverhältnis von 1:1.2. Demnach werden **49** und **50** in einem nahezu äquimolaren Verhältnis gebildet.

Eine Verwendung in nucleophilen Substitutionsreaktionen ist auch mit dem Gemisch von **49** und **50** möglich. Es kann erfolgreich bei der Synthese bichromophorer Farbstoffsysteme eingesetzt werden (vgl. Kap. 2.6.1).

Zusätzlich zu den bereits besprochenen Beispielen für Reaktionen mit terminal funktionalisierten aliphatischen Halogeniden wurde die Toleranz der Reaktion gegenüber weiteren funktionellen

Gruppen untersucht. Es konnten unter Verwendung von Bromessigsäureethylester und 6-Bromhexannitril erfolgreich die Farbstoffderivate **51** und **52** synthetisiert werden. Mit 3-Brompropylammoniumhydrobromid konnte keine Produktbildung beobachtet werden.



2.4 *Untersuchung von Substitutionsreaktionen am Perylenkern der Farbstoffe mit lateraler heterocyclischer Ringerweiterung und Reaktionen mit Veränderungen des Perylengrundkörpers*

Die laterale heterocyclische Ringerweiterung am Grundgerüst der Perylenbisimide hat einen starken Effekt auf das optische Verhalten der Farbstoffe und das Absorptionsspektrum wird stark bathochrom verschoben.

Außer der Beeinflussung der optischen Eigenschaften bewirkt der anellierte Imidazolring auch eine Veränderung der elektronischen Struktur des π -Systems des Perylengrundkörpers. In der Imidazolstruktur ist zum einen die NH-Funktion vorhanden, deren freies Elektronenpaar am aromatischen System beteiligt ist, das prinzipiell eher elektronenreich ist, da sich sechs π -Elektronen auf fünf Atome verteilen. Zusätzlich befindet sich aber noch das zweite doppelt gebundene Stickstoffatom im System, das durch seine höhere Elektronegativität im Vergleich zu den C-Atomen das Gesamtsystem wieder elektronenärmer macht.

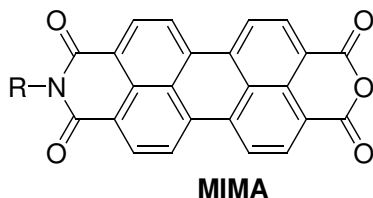
In den folgenden Abschnitten soll der Einfluss dieser elektronischen Veränderungen auf Substitutionsreaktionen am Perylenkern der Farbstoffe mit lateraler heterocyclischer Ringerweiterung und auf Reaktionen mit Veränderungen des Perylengrundkörpers untersucht werden.

2.4.1 *Einseitige Verseifung von 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo-[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon*

Die Synthese von Perylenbisimiden erfolgt standardmäßig ausgehend von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**) durch Kondensationsreaktion mit primären Aminen. Auch im Überschuss des Amins wird hauptsächlich das entsprechende Bisimid im Gemisch mit nicht abreagiertem Bisanhydrid **1** gebildet.

Um ein unsymmetrisches Substitutionsmuster der Reste an den Imidstickstoffatomen zugänglich zu machen, konnte durch unsere Gruppe ein Verfahren zur Bildung des Perylenmonoimidmonoanhydrids (**MIMA**) durch einseitige Verseifung des Perylenbisimids unter

stark basischen Bedingungen mit Kaliumhydroxid als Base und *tert*-Butylalkohol als Lösungsmittel entwickelt werden⁵⁵ (vgl Abb. 30).



53: R = 1-Hexylheptyl

Abbildung 30: Perylenmonoimidmonoanhydrid (**MIMA**)

Mit **MIMA** gelingt unter den für Perylenfarbstoffe üblichen Reaktionsbedingungen eine Kondensation mit anderen Substanzen, die eine primäre Aminogruppe tragen. Es kann beispielsweise als Intermediat in der Synthese von Intensivfarbstoffen⁵⁶ und Farbstoffderivaten für ein Fluoreszenzlabeling⁵⁷ eingesetzt werden.

Im Gegensatz zu **MIMA** besteht bei einfach phenylimidazolsubstituierten Perylenfarbstoffen durch ihren bathochrom verschobenen Absorptionsbereich die Möglichkeit der Anregung mit den technisch häufig verwendeten Rhodamin 6G-Farbstofflasern oder einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser. Die Synthese eines lateral heterocyclisch erweiterten Farbstoffderivats mit einer Anhydridfunktion als Ergänzung zu dem in der Literatur häufig verwendeten **MIMA** wäre von großem Interesse.

Werden die Reaktionsbedingungen zur Bildung von **53** auf den einfach phenylimidazolsubstituierten Farbstoff **8** angewendet, wird durch die deutliche schlechtere Löslichkeit von **8** in *tert*-Butylalkohol auch bei verlängerter Reaktionsdauer eine Produktbildung nur in Spuren beobachtet. Erst bei Verwendung der zehnfachen Lösungsmittel- und Kaliumhydroxidmenge und einer deutlichen Verlängerung der Reaktionsdauer von 12 Minuten auf drei Stunden erfolgt die einseitige Verseifung von **8** gemäß der Darstellung in Abbildung 31.

Bei der Verseifung können die beiden regioisomeren Produkten **54** und **55** gebildet werden. Das bevorzugt gebildete Hauptprodukt der Reaktion ist **54** und wird als erste Produktbande bei der säulenchromatographischen Reinigung eluiert. Als Nachlauf wird ein Gemisch aus **54** und **55** erhalten.

Die Signale der Carbonylgruppen der Anhydridfunktion von **54** erscheinen im ¹³C-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 160.2 und 160.3 ppm. Im 2D-HMBC-Spektrum kann eine

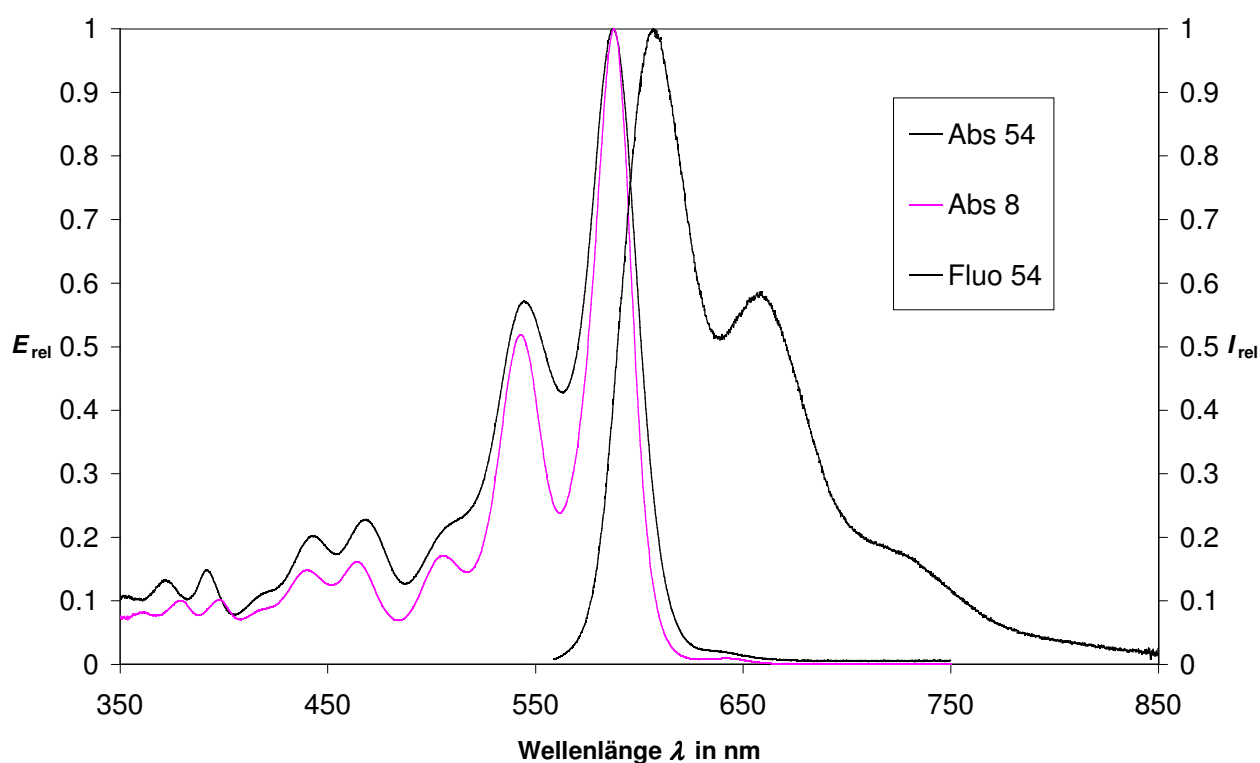


Abbildung 32: Optische Spektren des einfach verseiften Phenylimidazolfarbstoffs **54** im Vergleich mit den Absorptionsspektrum von **8**

In **54** befinden sich mit der Imid-, der Anhydrid- und dem Phenylimidazolring drei verschiedene konkurrierende Heterocyclen. Deshalb ist es nicht ohne Weiteres vorauszusehen, dass dieses Farbstoffsystem ein derart ähnliches optisches Verhalten wie **8** aufweist.

Mittels DFT-Rechnung konnten quantenchemisch die Energien für das HOMO und LUMO ermittelt werden, zwischen denen der Elektronenübergang hauptsächlich stattfindet. Um eine einfachere Berechnung zu ermöglichen, wurde statt des 1-Hexylheptylrestes von einer Methylgruppe ausgegangen.

Wie in Abbildung 33 dargestellt ist, befindet sich entlang der *N-N*- bzw. *N-O*-Achse des Perylenmoleküls eine Knotenebene sowohl im HOMO als auch im LUMO. Dementsprechend gering ist auch der Einfluss durch die neu eingeführte Anhydridfunktion.

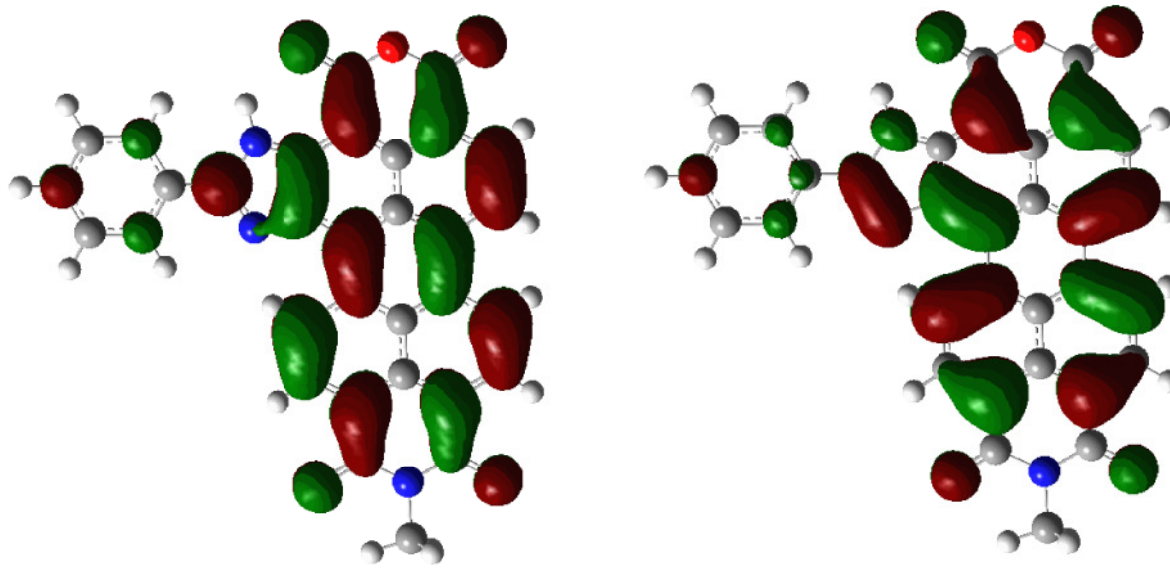


Abbildung 33: Grenzorbitale [HOMO (links) und LUMO (rechts)] von **54** aus DFT-Rechnung

Wie in Abbildung 34 gezeigt, konnte durch Umsetzung von **54** mit 4-Iodanilin in einer Imidazolschmelze das unsymmetrisch substituierte lateral erweiterte Bisimid **56** in guten Ausbeuten von 80 Prozent synthetisiert werden.

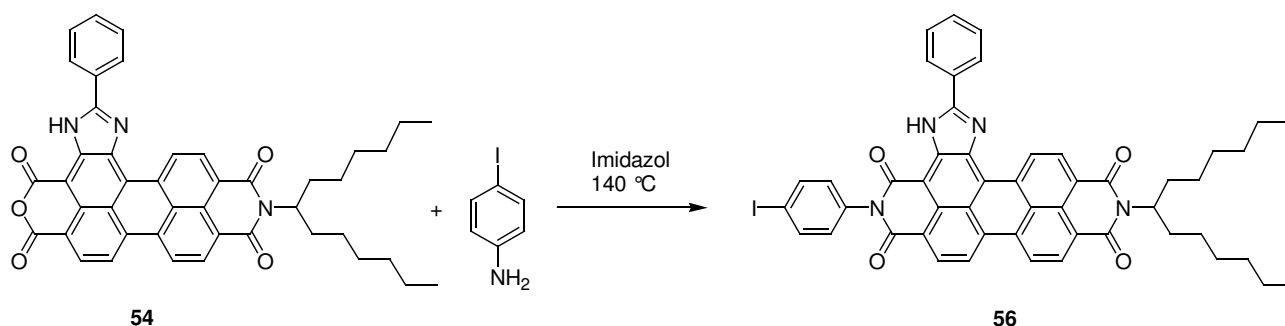


Abbildung 34: Synthese des unsymmetrisch substituierten Phenylimidazolfarbstoffs **56**

Das unsymmetrisch substituierte Phenylimidazolbisimid konnte über das Signal des Molekülions in einem hochaufgelösten Massenspektrum nachgewiesen werden. Es konnten keine Signale des

Edukts detektiert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum weist zusätzlich die Dublettsignale des *para*-substituierten Aromaten bei einer chemischen Verschiebung von 7.14 und 7.89 ppm auf.

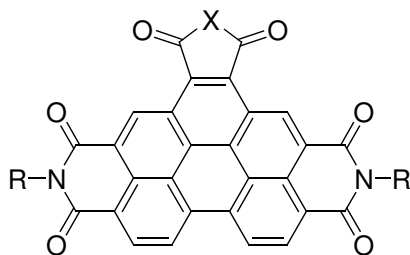
Die optischen Spektren zeigen keine Auffälligkeiten im Vergleich zu den Spektren des symmetrischen Phenylimidazolbisimid und die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt näherungsweise 100 Prozent.

Es konnte gezeigt werden, dass eine partielle Verseifung und Bildung des lateral erweiterten Monoimidmonoanhydridderivats **54** möglich ist. Außerdem konnte erfolgreich eine Kondensation mit einem aromatischen Amin unter der Bildung des unsymmetrisch-substituierten Bisimids **56** durchgeführt werden. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass **54** eine Verwendung in einem ähnlich breiten Anwendungsspektrum, wie es für die verschiedenen Derivate von **MIMA** beschrieben ist, finden könnte.

2.4.2 *Diels-Alder-Reaktion von 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon mit Maleinsäureanhydrid*

Die *Diels-Alder-Reaktion* an Perylen mit Maleinsäureanhydrid verläuft leicht und unter fast vollständiger Umsetzung nach einer Reaktionszeit von nur zehn Minuten bei 190 °C.⁵⁸ Die Desaktivierung der Perylenbisimide durch die Carbonylgruppen der beiden Imidfunktionen machen das aromatische System der Farbstoffe derart elektronenarm und wenig reaktiv, dass es einer Verlängerung der Reaktionszeit auf vier Tage und der ständigen Rearomatisierung mit dem Oxidationsmittel Chloranil bedarf, um die Reaktion zu ermöglichen. Unter diesen Bedingungen wird das Benzoperylenbisimidanhydrid **57** in einer guten Ausbeute von 70 % erhalten.¹⁹

56 kann durch Kondensation mit primären Aminen zum Trisimid **59** weiter funktionalisiert werden.



57: X = O

58: R = 1-Hexylheptyl
X = O

59: X = NR²

Die Absorptionsspektren von **57** und der davon abgeleiteten Trisimide sind aufgrund der zusätzlichen elektronenziehenden Carbonylgruppen um ca. 60 nm hypsochrom verschoben.

Die Anwendungsmöglichkeiten von **57** sind durch die synthetisch einfache und effiziente Reaktion mit primären Aminen ähnlich vielseitig, wie es bei **MIMA** der Fall ist. Beispielsweise gelang unserer Gruppe durch Kupplung mit einem Perylenbisimidchromophor die Synthese eines Breitbandfluoreszenzstandards.⁵⁹

Eine *Diels-Alder-Reaktion* des einfach phenylimidazolsubstituierten Perylenfarbstoffs **8** unter denen in der Literatur angegebenen Reaktionsbedingungen durch Umsetzung in einer Maleinsäureanhydridschmelze (200 Äquivalente) und unter Zugabe von Chloranil als Oxidationsmittel ist aufgrund der schlechten Löslichkeit von **8** nicht besonders effizient und es konnte eine Produktbildung nur in Spuren beobachtet werden. Eine Erhöhung auf 1000 Äquivalente Maleinsäureanhydrid und Zugabe von Chloroform erzeugten eine für die Reaktion ausreichende Löslichkeit von **8** und das Benzoperylenanhydridderivat **60** konnte mit einer Ausbeute von 13 Prozent erhalten werden.

Die Analyse des Reaktionsprodukts mittels Massenspektrometrie zeigte eine Verunreinigung mit einer monochlorierten Spezies von **60**, welche vermutlich radikalisch gebildet wird. Während der Oxidation des Farbstoffs durchläuft Chloranil mehrere reaktive radikalische Semichinonzwischenstufen. Trotz ihrer Mesomeriestabilisierung ist offensichtlich ein Radikaltransfer auf den Farbstoff möglich. Auch zwischen Chloroform und dem reaktiven Farbstoffradikal kann wiederum ein Radikal-Chloraustausch unter Bildung des Nebenprodukts stattfinden.

Eine säulenchromatographische Trennung von **60** und der Verunreinigung gelang aufgrund der sehr ähnlichen R_f -Werte nicht.

Die *Diels-Alder-Reaktion* mit Maleinsäureanhydrid kann auch in Nitrobenzol als Lösungsmittel durchgeführt werden, ein Beispiel für diese Reaktionsbedingungen konnte für Terylenbisimide von *S. Poxleitner* vorgestellt werden⁶⁰. Aufgrund der guten Löslichkeit von **8** in Nitrobenzol wurde dieses Solvens gewählt, um zu untersuchen, ob eine effizientere Bildung von **60** möglich ist.

Mit einer im Vergleich zu der in der Literatur angegebenen, deutlich verlängerten Reaktionsdauer von zwei Tagen konnte **60** elementaranalysenrein in einer Ausbeute von 38 Prozent erhalten werden (vgl. Abb. 35). Eine weitere noch leicht verunreinigte Fraktion wurde mit einer Ausbeute von 28 Prozent erhalten.

Eine ausreichende Abtrennung von Nitrobenzol war aufgrund seiner starken Wechselwirkung mit den Farbstoffen weder mittels Destillation oder über säulenchromatographische Reinigung erfolgreich. Die Entfernung gelang aber leicht und vollständig mit einer Wasserdampfdestillation.

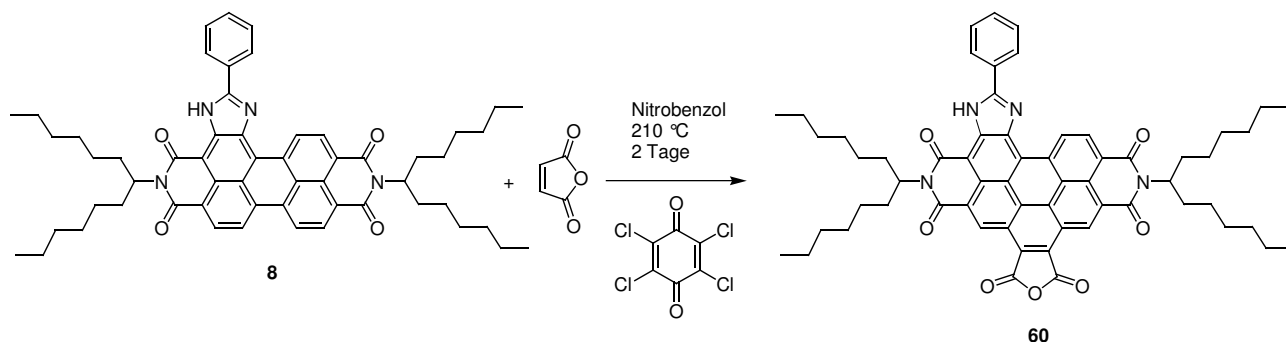


Abbildung 35: Diels-Alder-Reaktion von 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**) mit Maleinsäureanhydrid

Das Massenspektrum des Reaktionsprodukts zeigt, dass unter diesen Reaktionsbedingungen kein chloriertes Nebenprodukt gebildet wurde. Das Produkt **60** wird zusätzlich durch eine Elementaranalyse belegt.

Im IR-Spektrum erzeugen die Carbonylgruppen des Fünfringanhydrids zwei charakteristische intensive Valenzschwingungsbanden bei 1834 und 1774 cm^{-1} .

Die Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum wurde bereits in Kap.2.1.2 besprochen. Wird die Messung der NMR-Spektren von **60** bei Raumtemperatur und einer Messfrequenz von größer 400 MHz vorgenommen, zeigt das Spektrum vor allem für die aromatischen Protonen stark verbreiterte Signale ohne ein deutliches Aufspaltungsmuster. Diese Verbreiterung entsteht vermutlich durch interne Austauschprozesse oder durch eine temperaturabhängige Ringinversion⁶¹. Erst bei Messung der Spektren oberhalb der Koaleszenztemperatur (hier Messung bei 100 °C) werden NMR-Spektren mit problemlos auswertbaren Signalen erhalten.

Im Gegensatz zu der axialen Veränderung durch die einseitige Verseifung unter Bildung von **54** führt die zusätzliche laterale Erweiterung des Phenylimidazolfarbstoffs **8** um einen Anhydridfünfring bei dem Produkt **60** zu einem deutlich veränderten Absorptionsspektrum (vgl. Abb. 36). Das Absorptionsmaximum ist um ca. 60 nm hypsochrom auf einen Wert von 531 nm verschoben, der vergleichbar mit dem von **S-13** ist. Die hypsochrome Verschiebung durch das Einbringen weiterer Akzeptorsubstituenten entspricht in ihrer Stärke dem Wert, der bei den

Perylenbisimiden basierenden Benzoperylenderivaten beobachtet wird.

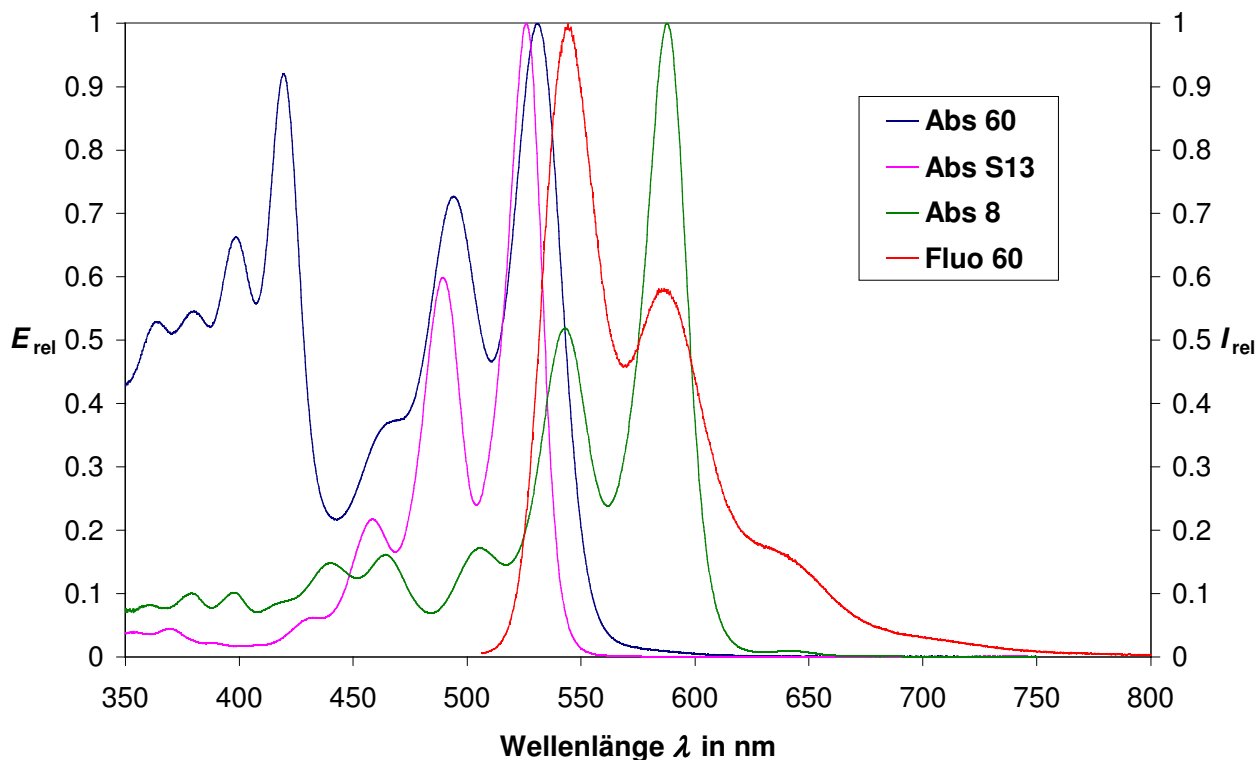


Abbildung 36: Optische Spektren von **60** und Vergleich mit den Absorptionsspektren von **S-13** und **8**

60 weist neben dem ersten Übergang mit der für die Perylenbisimide typischen Schwingungsstruktur weitere Übergänge im kurzwelligen Bereich auf. Diese werden auch bei **8** beobachtet, durch die zusätzliche Substitution wird aber ihre Übergangswahrscheinlichkeit stark erhöht.

Am Absorptionsmaximum bei 531 nm besitzt **60** einen Extinktionskoeffizienten von über $45000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und der Farbstoff absorbiert einen großen Teil des kurzwellig emittierten Sonnenlichts im sichtbaren Bereich. In diesem Bereich liegt ein Intensitätsmaximum der Sonnenstrahlung vor. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt näherungsweise 78 Prozent. Diese spektroskopischen Eigenschaften und die beiden orthogonalen Funktionalitäten mit der Möglichkeit der Substitution durch Elektrophile am Imidazolstickstoffatom oder über Kondensation mit primären Aminen an der Fünfringanhydridfunktion machen **60** ausgesprochen interessant in Anwendungen als Ersatz für die nur schwerer substituierbaren Perylenbisimide.

Die Kondensationsreaktion von **60** mit 2-Amino-5-iodopyridin führte zu dem in Abbildung 37 dargestellten lateral heterocyclisch erweiterten Perylenderivat **61**.

Die erfolgreiche Produktbildung und die Struktur des Produkts wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie belegt. Es wurde keine Eduktsignal mehr detektiert.

Auch von **61** wurden nur bei einer Hochtemperaturmessung NMR-Spektren mit einem klaren Aufspaltungsmuster der Signale erhalten. Im ^1H -NMR können die Signale **A** bei einer chemischen Verschiebung von 7.72 und 8.38 ppm und das Signal **B** bei 8.98 ppm dem iodsubstituierten Pyridinderivat und dem Phenylring des Phenylimidazolrest zugeordnet werden. Durch den Einfluss des Pyridinsubstituenten sind die beiden Singulettssignale **C** und **D** stärker separiert als bei **56** und haben eine chemische Verschiebung von 10.15 bzw. 10.37 ppm.

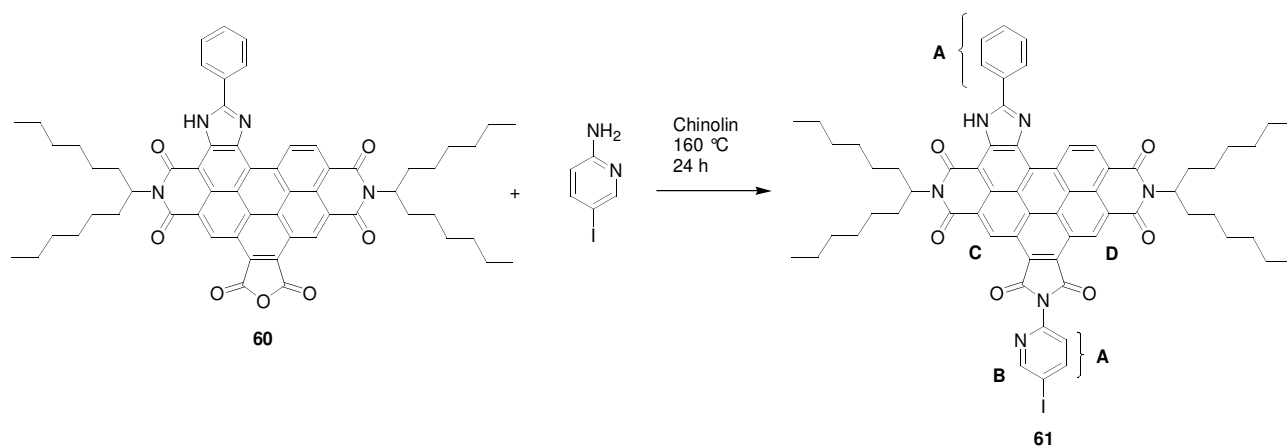


Abbildung 37: Kondensationsreaktion von **60** mit 2-Amino-5-iodopyridin und Bildung von **61**

Das Absorptionsspektrum von **61** ist im Vergleich zu dem von **61** leicht hypsochrom verschoben. Die Intensität der kurzwelligen Übergänge hat deutlich zugenommen und das Absorptionsmaximum liegt nun im Bereich von 419 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist leicht vermindert auf näherungsweise 70 Prozent.

Es konnte gezeigt werden, dass auch an den lateral erweiterten Benzoperylenanhydriden erfolgreich Kondensationsreaktionen mit primären Aminen durchgeführt werden können.

2.4.2 *Selektive elektrophile Bromierung von 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenyl-imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12-(2H,11H)-tetraon*

Eine Einführung eines Bromsubstituenten am Phenylring des Phenylimidazolrests der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe gelingt über die Verwendung von bromsubstituierten Benzonitrilderivaten bei deren Synthese. Die Anwendung der bromierten Farbstoffe in übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktionen wurde bereits in *Kap. 2.3.2* vorgestellt.

Um solche Reaktionen auch am Perylenkern zugänglich zu machen, wird auch hier ein Bromsubstituent benötigt. Dieser sollte über eine elektrophile Bromierungsreaktion an dem einfach substituierten Phenylimidazolfarbstoff synthetisiert werden.

Eine einfache Bromsubstitution und Bildung des Gemisches der beiden Regioisomere **62a** und **62b** konnte durch Refluxieren in Dichlormethan mit einem großen Überschuss an elementarem Brom erzielt werden. Bei Perylenbisimidfarbstoffen wird unter diesen Bedingungen selektiv das Dibromid gebildet⁶², bei den Phenylimidazolfarbstoffen ist dies nicht der Fall. Die Analyse des Rohgemischs über Dünnschichtchromatographie zeigt, dass neben der monobromierten Spezies ausschließlich nicht abreagiertes Edukt vorhanden ist. In der hochauflösenden Massenspektrometrie kann das monobromierte Produkt eindeutig identifiziert werden und darüber hinaus konnte kein dibromiertes Produkt detektiert werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **62a** und **62b** sind die Signale des Phenylrings im Vergleich zu dem Edukt unverändert. Die Substitution muss demnach am Perylenkern erfolgt sein. Das Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 9.73 ppm kann dem Signal des Protons zugeordnet werden, das sich in der "bay region" in unmittelbarer Nachbarschaft zum Bromsubstituenten befindet. Die starke Tieffeldverschiebung kann durch die elektronische Beeinflussung des Protons durch das freie Elektronenpaar des Bromatoms erklärt werden. Dieser Effekt ist ähnlich stark wie die elektronische Beeinflussung des Protons in Nachbarschaft zu dem Imidazolstickstoffatom.

Die NH-Funktion erzeugt zwei Singulettts mit einem Verhältnis der Integralwerte von 1:3. Dies deutet darauf hin, dass die beiden regioisomeren Produkte **62a** und **62b** in einem Verhältnis von 1:3 gebildet werden. Eine genauere Zuordnung der beiden Regioisomere über die NMR-Spektren gelang nicht.

Wird die Bromierungsreaktion unter Zusatz von Kaliumcarbonat durchgeführt, dann erfolgt die Reaktion zu einem Gemisch der beiden regioisomeren Dibromphenylimidazolfarbstoffe **63a** und

63b in einer Ausbeute von 82 Prozent.

Durch die Zugabe von Kaliumcarbonat wird die NH-Funktion innerhalb des Imidazolrings deprotoniert und das π -System deutlich elektronenreicher. Der elektrophile Angriff des Broms ist dadurch stark begünstigt und es erfolgt die zweifache Bromierung.

In einer massenspektrometrischen Analyse wird das dibromierte Produkt eindeutig nachgewiesen.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale des Phenylrings im Vergleich mit dem Edukt unverändert. Die Substitution muss demnach am Perylenkern erfolgt sein. Das Signal des Protons in direkter Nachbarschaft zum Imidazolring bei einer chemischen Verschiebung von 10.7 ppm ist nicht mehr vorhanden. Als Signale der Perylenprotonen werden nur zwei Dublett und zwei Singulets detektiert. Dieses Signalmuster steht im Einklang mit den gezeigten Strukturen.

Die NH-Funktion erzeugt zwei Singulets mit einem Verhältnis der Integralwerte von 1:3. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass zwei regioisomere Produkte in einem Verhältnis von 1:3 gebildet werden. Eine genauere Zuordnung der beiden Regioisomere über die NMR-Spektren gelang nicht.

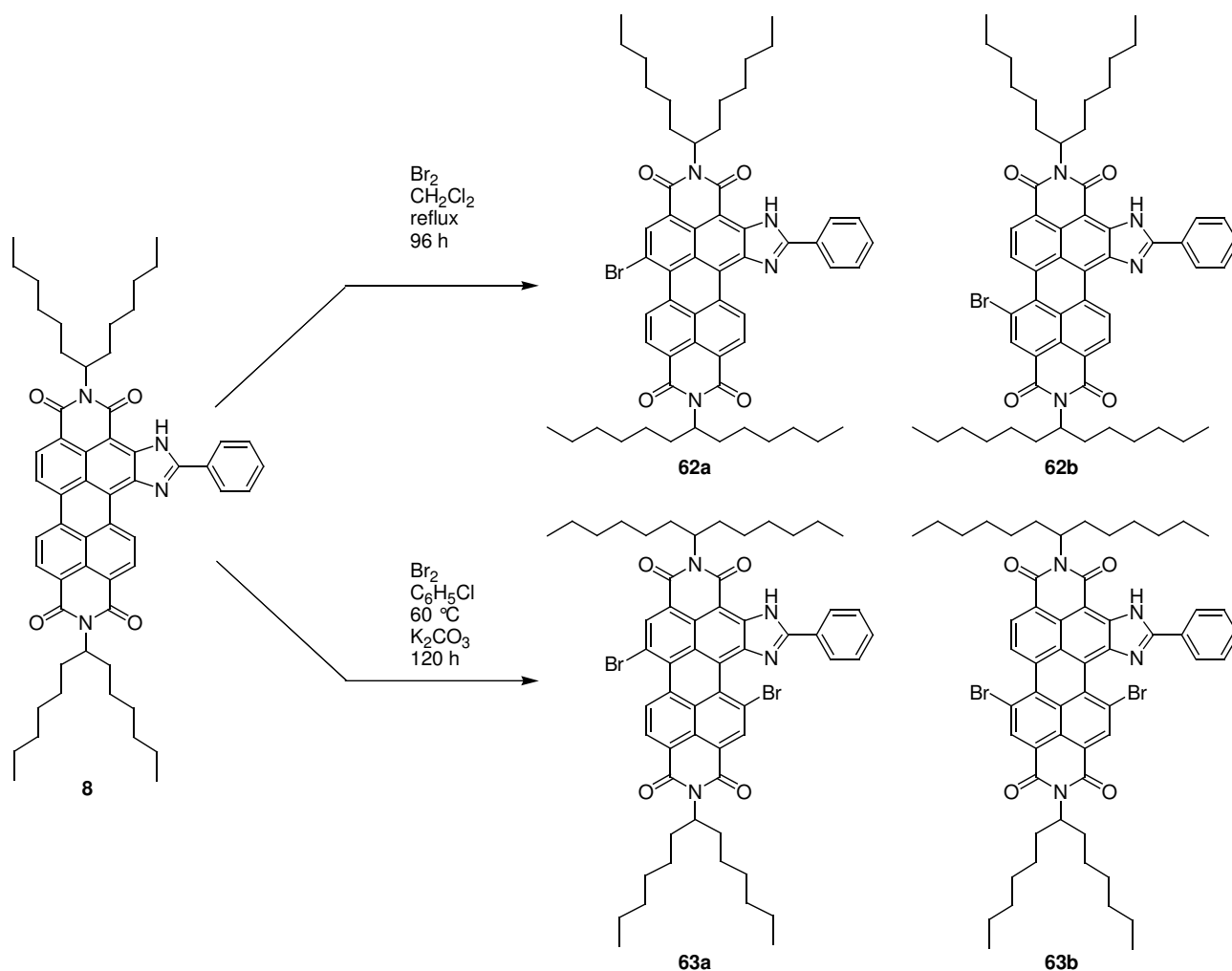


Abbildung 38: Selektive elektrophile Bromierung von 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**)

Im Vergleich zu dem nicht-bromierten Phenylimidazolfarbstoff **8** ist das Absorptionsspektrum der monobromierten Farbstoffe **62a** und **62b** hypsochrom verschoben. Die Einführung eines zweiten Bromsubstituenten bei den dibromierten Farbstoffen **63a** und **63b** führt hingegen zu keiner weiteren hypsochromen Verschiebung. Insgesamt betrachtet ist der Einfluss des in Nachbarschaft zum Imidazolring stehenden Bromsubstituenten relativ gering, trotz einer möglichen elektronischen Beeinflussung des Imidazolstickstoffatoms. Dies deutet darauf hin, dass das Bromatom sich aus der Ebene des Perylengerüsts herausdreht, um möglicherweise die Wechselwirkung des Bromatoms mit dem Stickstoffatom zu minimieren.

Die monobromierten Farbstoffe **62a** und **62b** zeigen eine ausgeprägte Fluoreszenz. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt näherungsweise 100 Prozent. Die dibromierten Farbstoffe **63a** und **63b** haben eine niedrigere Fluoreszenzquantenausbeute von 65 Prozent. Es erfolgt vermutlich

eine teilweise Fluoreszenzlöschung über einen Schweratomeffekt. Der Stokes-Shift ist im Vergleich zu **62a** und **62b** deutlich vergrößert auf einen Wert von etwa 30 nm. Im energiereichen angeregten Zustand kann sich das Bromatom in Nachbarschaft zum Imidazolring in die Ebene zurück drehen und steht damit verstärkt in Konjugation zum chromophoren System. Diese Konjugation erzeugt die bathochrom verschobene Fluoreszenz.

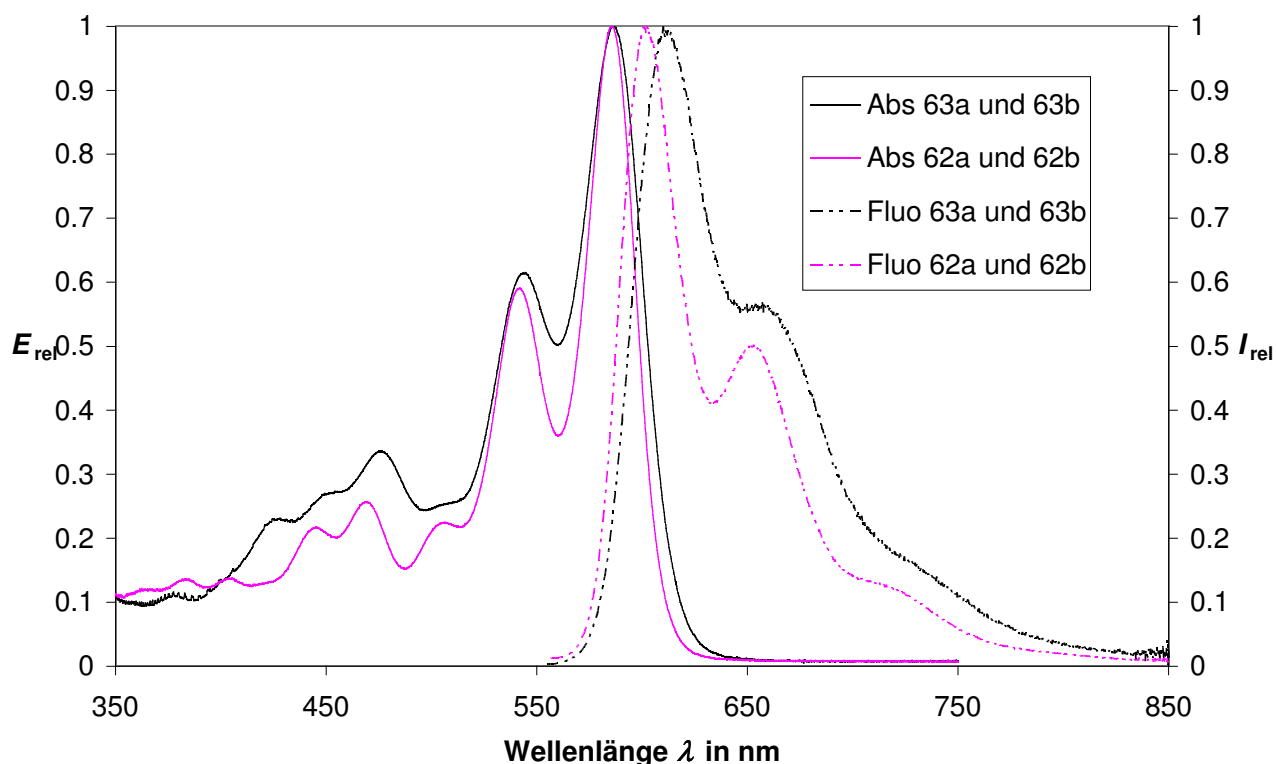


Abbildung 39: Optische Spektren der monobromierten Produkte **62a** und **62b** und der dibromierten Produkte **63a** und **63b**

2.5 *Ausgewählte Anwendungen der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe in der Nanotechnologie*

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass von den lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffen, besonders der einfach phenylimidazolsubstituierte Farbstoff **8**, in guten Ausbeuten zugänglich ist und unter geeigneten Reaktionsbedingungen auf verschiedenste Weise substituiert werden kann.

Die Absorption von **8** und der verschieden substituierten Derivate liegt in einem Wellenlängenbereich der für eine Anregung mit Sonnenlicht oder auch eine Anregung mit den technisch häufig verwendeten Rhodamin 6G-Farbstofflasern oder einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser geeignet ist.

Diese Eigenschaften machen die einfach phenylimidazolsubstituierten Perylenderivate sowohl für eine technische Anwendung als auch in einer Anwendung in der Grundlagenforschung ausgesprochen interessant. Ein gesteigertes Interesse fand dies in letzter Zeit insbesondere bei fluoreszierenden Nanopartikeln.⁶³

2.5.1 *Bildung von wasserlöslichen Nanopartikeln durch eine polymeranaloge Reaktion*

Die bisher besprochenen Phenylimidazolfarbstoffderivate sind ausschließlich in organischen Lösungsmitteln löslich. In diesen Medien haben die Farbstoffe eine starke und spektral breite Absorption und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten. In Wasser als Medium sind sie dagegen aufgrund ihres ausgedehnten lipophilen aromatischen Kerns nahezu unlöslich. Vor allem in biologischen Systemen oder biologisch orientierten Anwendungen kann allerdings auf Wasser als Lösungsmittel nicht verzichtet werden.

T. Pust beschreibt in seiner Dissertation die Möglichkeit der Bildung wasserlöslicher Nanopartikel, die in Lösung eine ausgeprägte Fluoreszenz besitzen.⁶⁴ Hierfür wird der sehr gut wasserlösliche vollhydrolysierte Polyvinylalkohol (PVA) in einer *polymeranalogen Reaktion* unter Bildung eines Vollacetals mit einer am Farbstoff befindlichen Aldehydfunktion zur Reaktion gebracht. Polyvinylalkohol besitzt den Vorteil, dass er in Wasser optisch klare Lösungen bildet, die im

sichtbaren Bereich zwischen 350 und 800 nm weitgehend keine Eigenabsorption aufweisen.

Die Derivatisierung des Polymeres erfolgt unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie sie in der allgemeinen Synthesevorschrift von *T. Pust* angegeben sind. Als Farbstoffe wurden der lateral erweiterte Perylenfarbstoff **20** (vgl. Kap. 2.2.1), der eine Aldehydfunktion am Phenylimidazolrest trägt, sowie der Farbstoff **37** verwendet, der durch Substitution mit 4-Formylbenzylbromid (vgl. Kap. 2.3.1) hergestellt wurde. Beide Farbstoffe wurden jeweils in DMSO gelöst und wie in Abbildung 40 dargestellt säurekatalysiert mit Polyvinylalkohol umgesetzt. Aufgrund der sterisch deutlich anspruchsvolleren Umgebung der Aldehydfunktionen bedurfte es für die *polymeranaloge Reaktion* einer im Vergleich zu der Literatur erhöhten Reaktionstemperatur von 100 °C und einer deutlich längeren Reaktionszeit. Die Reaktion wird durch die Zugabe von Aceton abgebrochen. Das Produkt fällt dabei aus und es werden die beiden derivatisierten Polymere **64** und **65** erhalten.

Bei **64** wird eine deutlich stärkere Beladung des Polymeres mit dem Farbstoff erhalten, als es bei **65** der Fall ist. Vermutlich ist der Angriff an der Aldehydfunktion in dem Farbstoffderivat **37** durch die Benzylverknüpfung und die Nähe zum 1-Hexylheptylrest und dem Phenylring stärker sterisch gehindert als vergleichsweise bei **20** mit einer *para*-ständigen Aldehydfunktion.

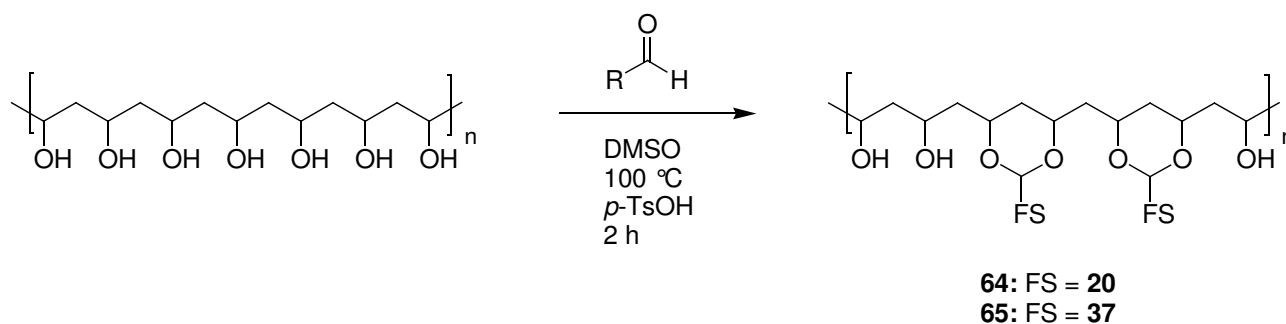


Abbildung 40: Derivatisierung von Polyvinylalkohol über Polymeranaloge Reaktion mit den Phenylimidazolfarbstoffen **20** und **37**

Die Absorptionsspektren von **64** und **65** zeichnen sich durch eine starke Intensitätserhöhung der zweiten kurzwelligen Bande aus. Die Fluoreszenz ist stark bathochrom verschoben und befindet sich bereits zum großen Teil außerhalb des sichtbaren Bereichs. Der Stokes-Shift beträgt bei beiden Substanzen deutlich über 100 nm.

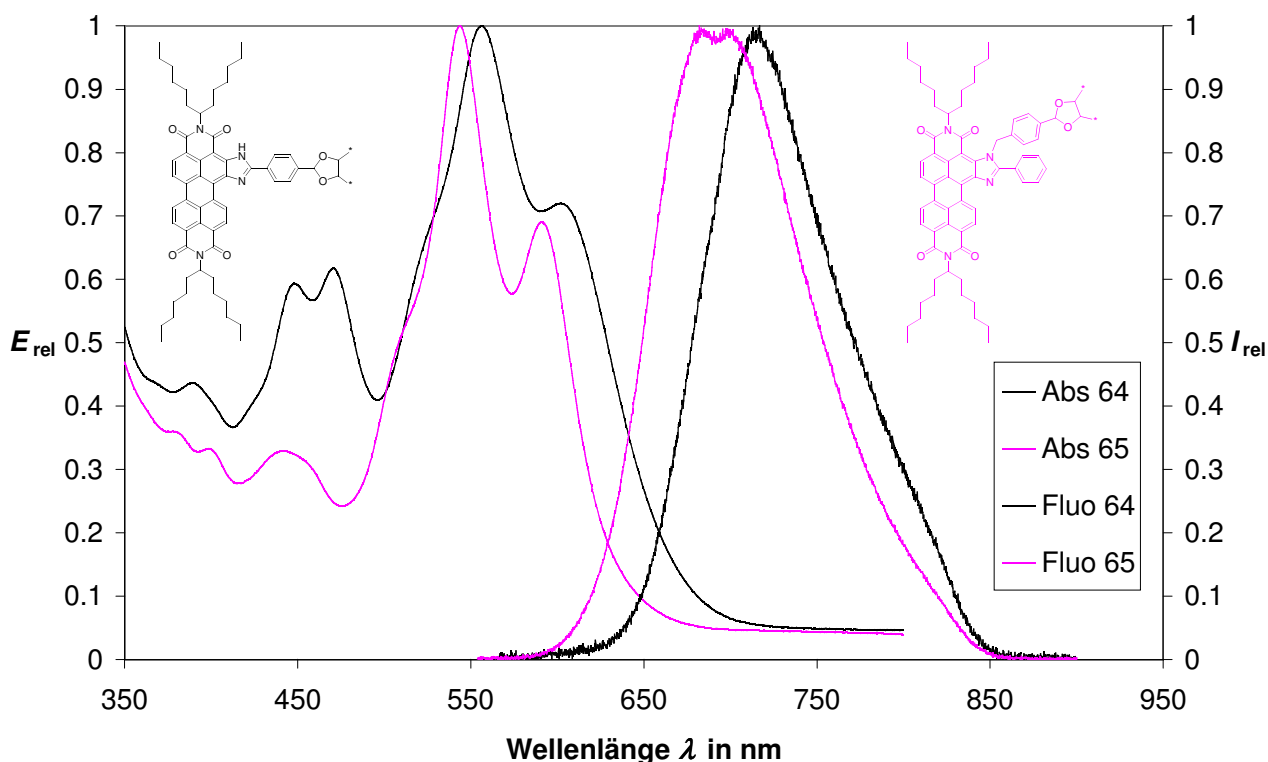


Abbildung 41: Optische Spektren von **64** und **65** in wässriger Lösung

Die Ursache der insgesamt massiven Veränderung der Spektren im Vergleich zu denen der Ausgangsverbindungen kann mit einer Aggregation der Farbstoffe erklärt werden.

In der Literatur sind solche Aggregationseffekte eingehend behandelt worden. Die Wechselwirkung einzelner Chromophore führt zu einer Aufspaltung der Elektronenübergänge über Excitoneneffekte und es tritt ein langwellig verschobener α -Übergang und ein kurzwellig verschobener β -Übergang auf. Die Stärke dieser Übergänge ist dabei abhängig von der relativen Orientierung der Übergangsdipolmomente der Chromophore untereinander. Im Falle der Phenylimidazolfarbstoffe liegt dieses Übergangsdipolmoment wie bereits besprochen entlang der $N-N$ -Achse der Imidstickstoffatome.

Bei einer parallelen koplanaren Ausrichtung der Chromophore sind prinzipiell zwei Anordnungen, die H -Typ-Anordnung und die J -Typ-Anordnung, zu unterscheiden. Förster⁶⁵ beschreibt für beide Anordnungstypen eine Synchronisation der Elektronenbewegung (vgl. Abb. 42). Bei einem H -Typ-Aggregat wird der hypsochrom verschobene β -Übergang verstärkt. Der bathochrom verschobene α -Übergang wird aus elektrostatischen Gründen unterdrückt. Durch die Punktsymmetrie der Elektronenbewegung verschwindet das Übergangsmoment für den β -Übergang und es wird eine

Löschung der Fluoreszenz beobachtet.

Bei einem *J-Typ-Aggregat* sind die Chromophore gegeneinander verschoben und nur der bathochrom verschobene α -Übergang ist erlaubt. In dieser Anordnung ist auch eine Fluoreszenz der Chromophore möglich.

Davydow konnte dieses Konzept in der Excitonentheorie noch in einen größeren Rahmen stellen.⁶⁶

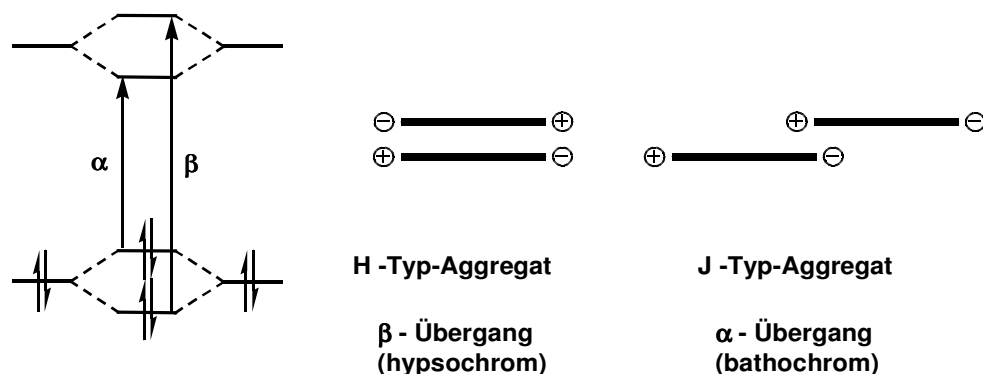


Abbildung 42: Aufspaltung der Energieniveaus über eine Excitonen-Wechselwirkung nach Davydow (links) und mögliche Anordnung der elektronischen Übergangsmomente nach Förster (rechts)

Die optischen Spektren von **64** und **65** zeigen sowohl Merkmale eines *H-Typ-Aggregates* als auch Merkmale eines *J-Typ-Aggregates*. Die Absorption ist hypsochrom verschoben mit einer stark erhöhten Intensität der kurzwelligen Bande und entspricht damit einer *H-Typ-Anordnung* mit einem bevorzugten β -Übergang. Im Gegensatz zu dieser Anordnung kommt es jedoch zu keiner vollständigen Löschung der Fluoreszenz, sondern es erfolgt eine stark bathochrom verschobene und verbreiterte Fluoreszenz, wie sie bei einer *J-Typ-Anordnung* mit einem bevorzugten α -Übergang typisch ist. Da der Hauptteil der Absorption jedoch aus einer *H-Anordnung* erfolgt, muss die Energie größtenteils auf die *J-Komponente* übertragen werden, welche das Fluoreszenzlicht dann emittiert.

Die Ursache für die Besonderheit der optischen Spektren liegt vermutlich in einer windschiefen Anordnung der Chromophore. Bezogen auf die Chromophorebene kommt es zu einer Verschiebung und einer gegenseitigen Verdrehung um ca. 60° . Durch elektrostatische Wechselwirkungen wird die windschiefe Anordnung stabilisiert, wobei bevorzugt elektronenarme und elektronereiche Bereiche einander gegenüberliegen. Eine solche Anordnung konnte bereits von *T. Pust* an den Perylenbisimid-PVA-Derivaten beobachtet und durch quantenchemische Rechnungen gestützt belegt werden.⁶⁴

Da keine Absorption oder Emission der nicht-aggregierten Chromophore beobachtet wird, kann davon ausgegangen werden, dass es keine Regionen mit isolierten Chromophoren innerhalb des Polymeres gibt, sondern diese immer mindestens paarweise auftreten oder das Polymer sich in Lösung so ausrichtet, dass die π -Systeme der Chromophormoleküle übereinander liegen.

Die PVA-Derivate sind insgesamt sehr gut in Wasser löslich und bilden spontan Nanopartikel, die auch glatt eine D5-Glasfritte rückstandslos passieren, so dass die Nanometerdimension belegt werden konnte. Die Größenverteilung der Nanoteilchen wurde mit der DLS-Methode (Dynamic Light Scattering) bestimmt. Bei **64** findet man ein Maximum bei 25 nm und ein zweites bei ca. 100 nm. Bei **65** findet man sogar drei Maxima: bei 25 nm, bei 90 nm und bei 300 nm. Nach den bisherigen Ergebnissen handelt es sich hier um Assoziate, die dynamisch austauschen.

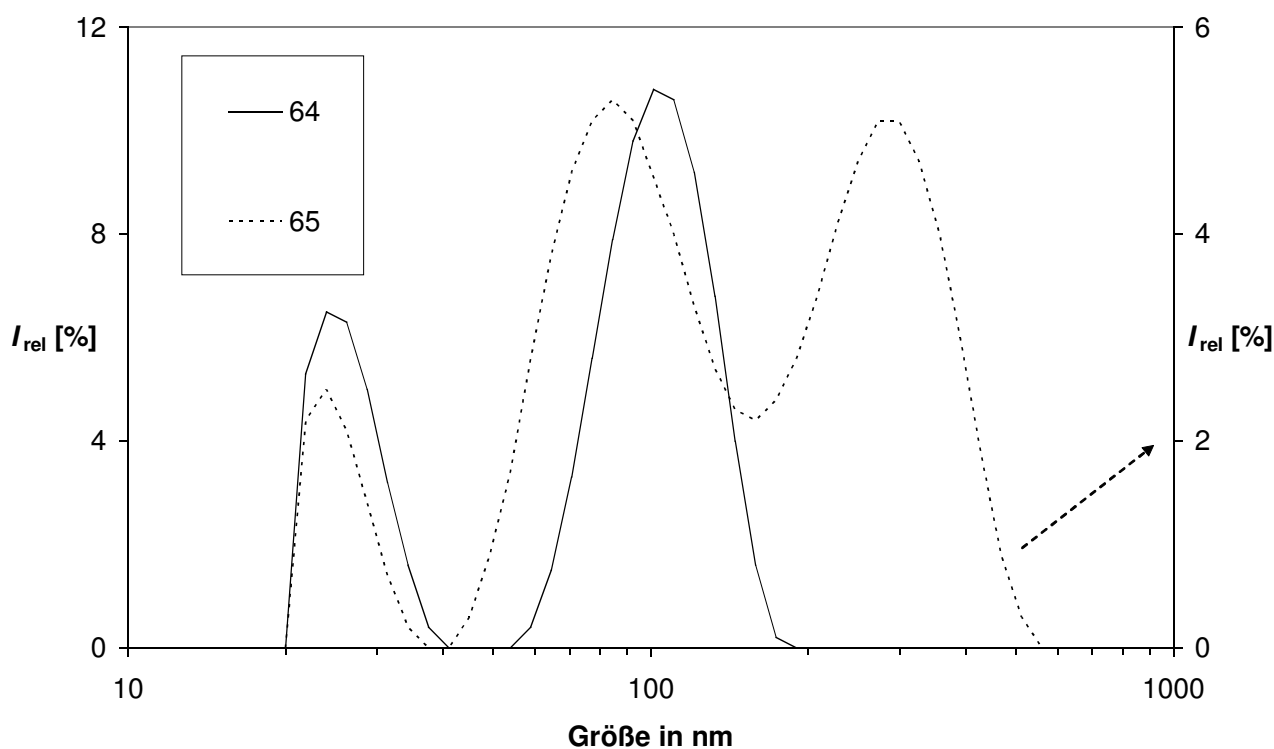


Abbildung 43: Größenverteilung der Nanopartikel **64** und **65** in Wasser bestimmt mit der DLS-Methode

Insbesondere durch die stärkere Beladung mit Farbstoff bei dem PVA-Derivat **64** können nahezu blickdichte schwarze Lösungen erreicht werden. In verdünnter Lösung zeigen beide eine ausgeprägte Fluoreszenz.

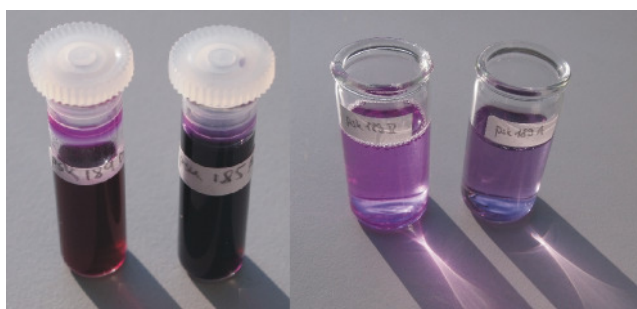


Abbildung 44: Konzentrierte und verdünnte wässrige Lösungen von **64** (jeweils rechts) und **65** (jeweils links)

Wie alle am Imidazolstickstoffatom substituierten Farbstoffe wird auch bei **65** durch die Verzerrung des Imidazolring eine hypsochrome Verschiebung der optischen Spektren beobachtet. Durch die Größe des Polymerrestes und dessen verminderte Beweglichkeit ist diese Verschiebung bei **65** noch stärker ausgeprägt als bei den niedermolekular substituierten Derivaten.

Das beiden PVA-Derivate **64** und **65** zeigen neben der Fluoreszenz in wässriger Lösung auch eine starke Festkörperfluoreszenz. In Abbildung 45 sind die Fluoreszenzspektren auf Papier und Aluminiumoxid bei einer Anregungswellenlänge von 542 nm bei **65** bzw. 556 nm bei **64** dargestellt. Die Fluoreszenz im Festkörper ähnelt der Fluoreszenz in wässriger Lösung. Die Spektren auf Papier und Aluminiumoxid unterscheiden sich leicht. Die Fluoreszenzanregungsspektren von **64** und **65** zeigen, dass die Farbstoffe in einem sehr breiten Bereich absorbieren und es innerhalb der Schicht zu einer Energieübertragung kommen muss. Auch bei einer sehr kurzwelligen Anregung mit Licht wird die Energie erst in einem sehr langwelligen Bereich als Fluoreszenz wieder abgegeben.

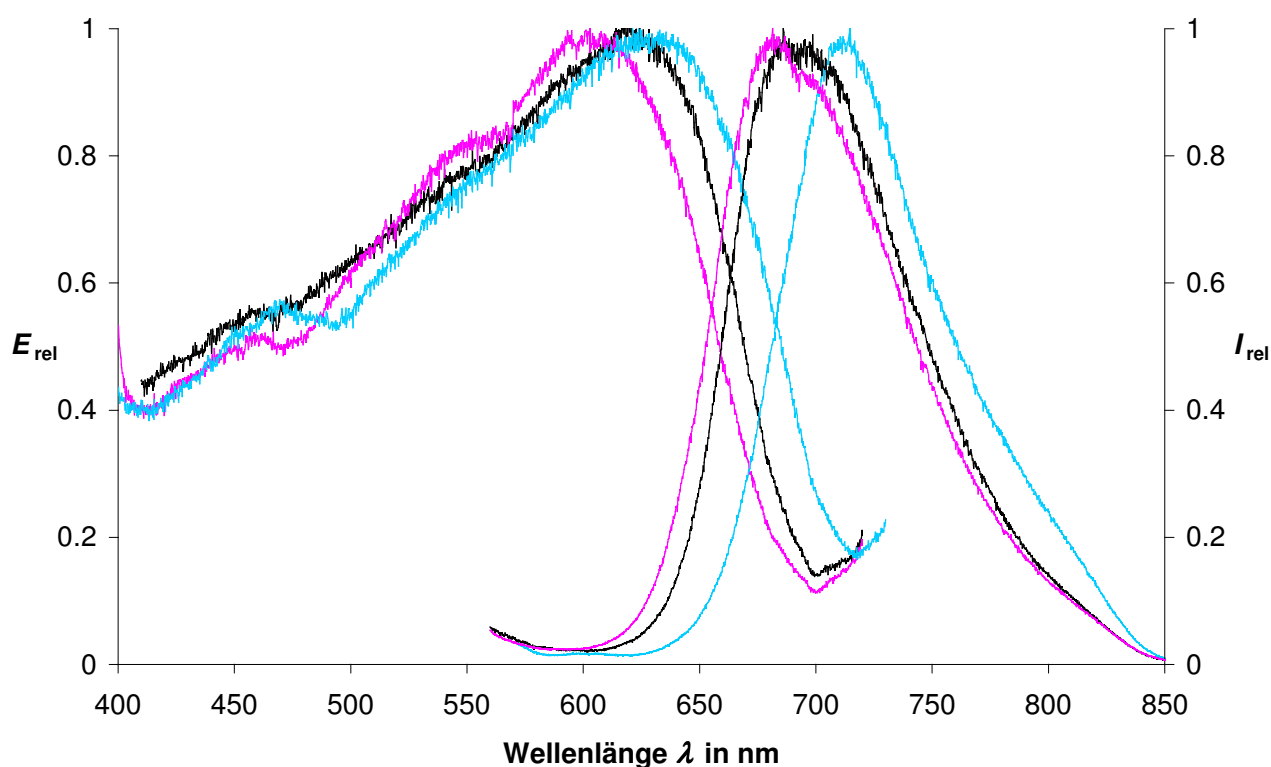


Abbildung 45: Festkörperfluoreszenz- (rechts) und Fluoreszenzanregungsspektren (links), schwarz: **65** auf handelsüblichen Kopierpapier, magenta: **65** auf Aluminiumoxid-DC-Platten, hellblau: **64** auf handelsüblichen Kopierpapier

Aufgrund dieser spektroskopischen Eigenschaften und der Möglichkeit der Verarbeitung in wässriger Lösung ist eine Anwendung der PVA-Derivate **64** und **65** als fluoreszierende Tinte zur Sicherheitsmarkierung denkbar. Wird eine Lösung der PVA-Partikel auf Papier getrocknet, bildet sich eine äußerst feste Haftung an der Oberfläche. Weder durch eine kurzzeitige Behandlung mit Wasser, Ethanol oder DMF war eine Entfernung möglich. Auch eine Exposition mit konzentrierter Natriumhypochloritlösung zeigte keinerlei Auswirkung auf den Farbstoff.

2.5.2 Bildung makroskopischer Pigmente und Nanopartikel durch Hydrosilylierung

In der aktuellen Forschung kann ein zunehmendes Interesse an der Kombination anorganischer Materialien mit funktionalen organischen Einheiten festgestellt werden.⁶⁷ Die Kombination unterschiedlicher Materialien bietet den Vorteil, dass erhebliche synergetische Effekte möglich sind.

Beispielsweise konnten auf diese Weise neuartige und in organischen Medien absolut unlösliche Pigmente auf Betonbasis hergestellt werden, die dennoch die optischen Eigenschaften von Farbstoffen besitzen.⁶⁸

Perylenbisimide und auch die abgeleiteten lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe sind aufgrund ihrer chemischen Stabilität, Lichtehtheit und hohen Fluoreszenzquantenausbeuten besonders interessante Chromophore in einer derartigen Anwendung.

A. Esterbauer gelang erst kürzlich die Bildung fluoreszierender Silica-Nanopartikel durch die Silylierung terminal funktionalisierter Perylenbisimide.⁶⁹ Die von ihm entwickelte Syntheseroute startete dabei mit **53**, aus dem er durch Kondensation mit Allylamin einen Farbstoff erzeugte, der eine terminale Doppelbindung trug. An diesem gelang dann eine übergangsmetallvermittelte Hydrosilylierung mit Trimethoxysilan und im Anschluss eine *grafting*-Reaktion mit verschiedenen Silicamaterialien. Auf diesem Weg wurden nur Partikel erhalten, die die optischen Eigenschaften der Perylenbisimide besitzen.

Im Folgenden sollte im Rahmen eines gemeinsamen Projektes untersucht werden, ob die Hydrosilylierung auch auf die Phenylimidazolfarbstoffe übertragen werden kann und es möglich ist, fluoreszierende Nanopartikel mit einem anderen Wellenlängenbereich zu erhalten.

Als Ausgangsmaterial in der Synthese der fluoreszierenden Nanopartikel auf Basis der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe diente der allylsubstituierte Farbstoff **41**. Die Hydrosilylierung mit Trimethoxysilan wurde, wie in Abbildung 46 dargestellt, unter Anwendung des *Karstedt*-Katalysators **66**⁷⁰ durchgeführt und es konnte das Farbstoffsilan **67** erhalten werden.⁷¹ Die selektive Bildung des *anti-Markownikow*-Produkts konnte über NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

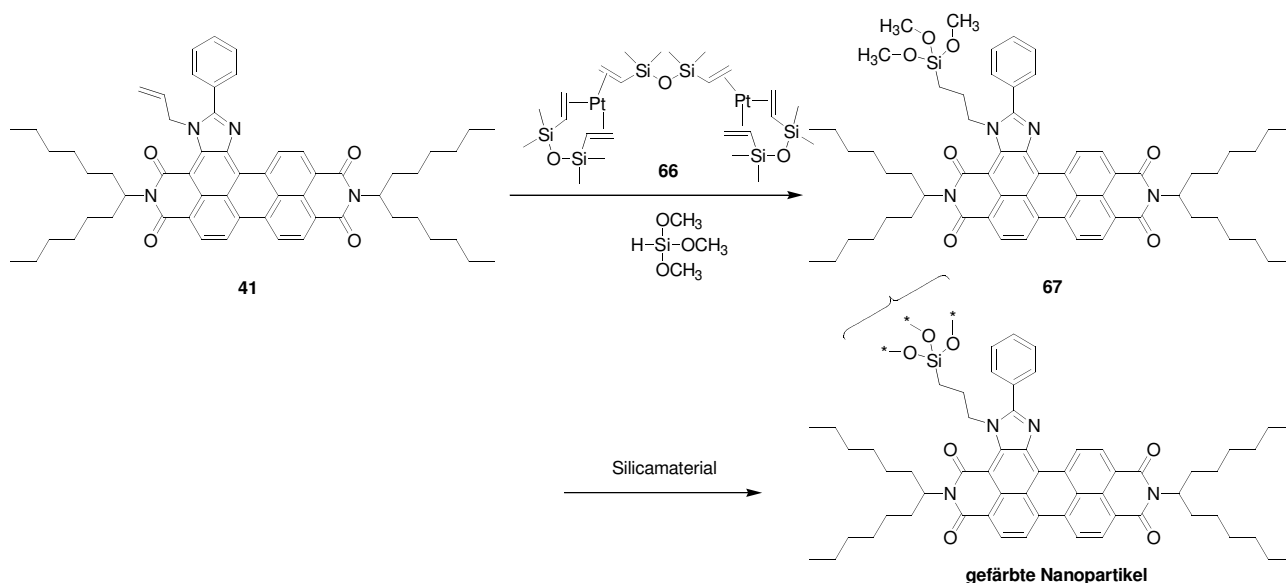


Abbildung 46: Synthese fluoreszierender Nanopartikel auf Basis der Phenylimidazolfarbstoffe

Mit verschiedenen oberflächlich-hydroxylierten Silicamaterialien konnte anschließend eine *grafting*-Reaktion unter Einführung des Farbstoffsilans **67** realisiert werden. Intensiv leuchtende rote Pigmente wurden dabei mit dem kommerziell vertriebenen Silica 60 erhalten. Die in Abbildung 47 gezeigten fluoreszierenden Nanopartikel waren unter Verwendung von Cabosil® M-5 und pyrogenem HDK T40 zugänglich.



Abbildung 47: Fluoreszierende Nanopartikel mit Chloroform überschichtet

Bei der *grafting*-Reaktion wird eine kovalente Bindung des Farbstoffs an der Oberfläche erreicht. Die resultierende Färbung der Partikel konnte weder durch Behandlung mit siedendem DMF oder durch Refluxieren in einem Chloroform-Methanol-Gemisch entfernt werden. Aus der optischen Dichte konnte berechnet werden, dass die Farbstoffe etwa $1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$ der Oberfläche bedecken.

Ein thermischer Abbau der Farbstoffe konnte erst bei einer Temperatur von mehr als 380 °C beobachtet werden.

Alle erhaltenen Silicapartikel zeigen eine ausgeprägte Fluoreszenz. Im Fall der auf den Silicamaterialien Cabosil® und HDK T40 basierenden Nanopartikel haben diese eine Fluoreszenzquantenausbeute von näherungsweise 100 Prozent.

Werden die gefärbten Cabosil®-Partikel in Ethanol dispergiert, ist das Absorptionsspektrum fast deckungsgleich mit dem in lipophilen Lösungsmitteln wie Chloroform gemessenen Absorptionsspektrum des Ausgangsmaterials **41**. Das Fluoreszenzspektrum der dispergierten Cabosil®-Partikel zeigt eine Erhöhung der Intensität im längerwelligen Bereich.

Erfolgt die Dispergierung in Wasser wird eine zusätzliche Verstärkung des bathochromen Bereichs beobachtet. Die Ursache dieser Erhöhung ist eine Excimerbildung.

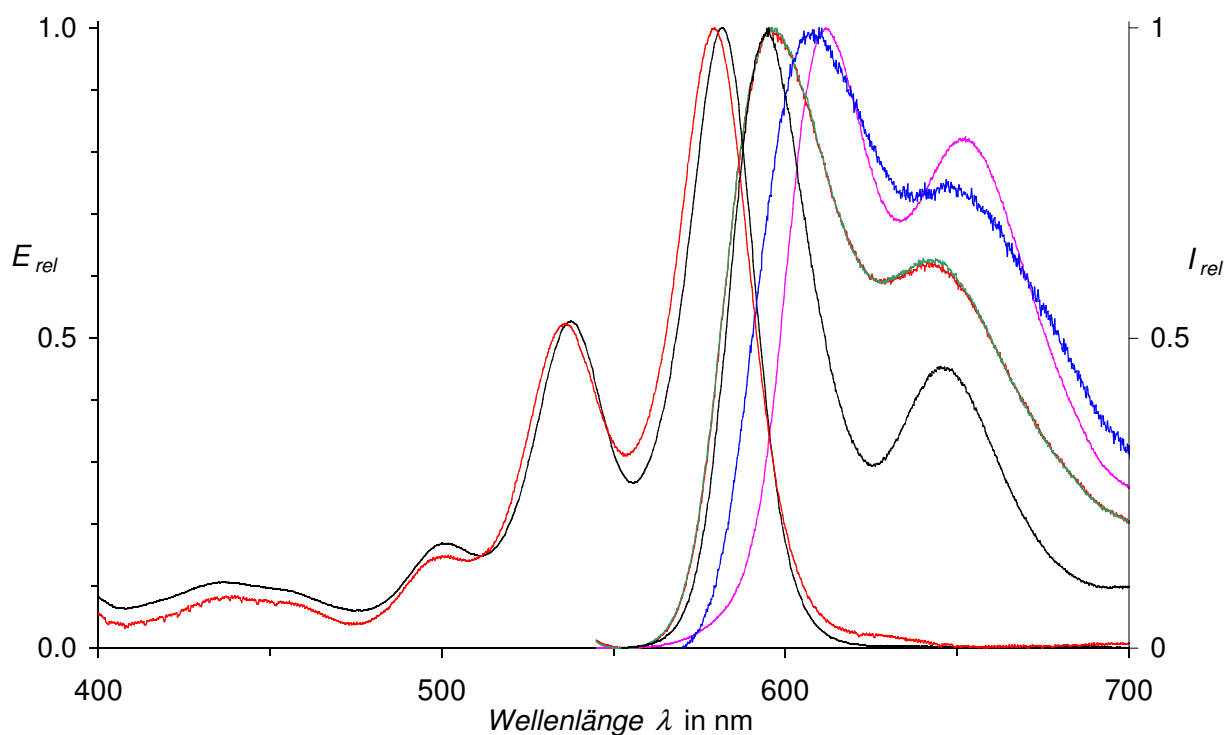


Abbildung 48: Absorptions- (links) and Fluoreszenzspektrum (rechts): rot: Cabosil® -Partikel in Ethanol. grün (von rot überdeckt): HDK T40-Partikel. Blau: Cabosil® -Partikel in Wasser. Magenta: Silica 60-Partikel in Chloroform. Schwarz: **41** in Chloroform.

Alle Ergebnisse der Analyse der optischen Spektren der Cabosil®-Partikel konnten an den HDK T40-Partikeln bestätigt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Hydrosilylierungsreaktion an der Doppelbindung von **41** selektiv unter Bildung des *anti-Markownikow*-Produkts erfolgt. Es sollte im Folgenden untersucht werden, ob die Funktionalisierung der Doppelbindung darüber hinaus auch über eine Hydroborierung mit ähnlicher Selektivität abläuft.

Nach einer Vorschrift von *H. C. Brown*⁷² wurde **41** mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) umgesetzt. Die entstandene Phenylimidazolborspezies **68** wurde nicht isoliert, sondern es erfolgte im nächsten Schritt eine Oxidation durch Behandlung mit wässriger Natronlauge und Wasserstoffperoxidlösung unter Bildung von **69**. Es wurde eine Gesamtausbeute von 78 Prozent erhalten.

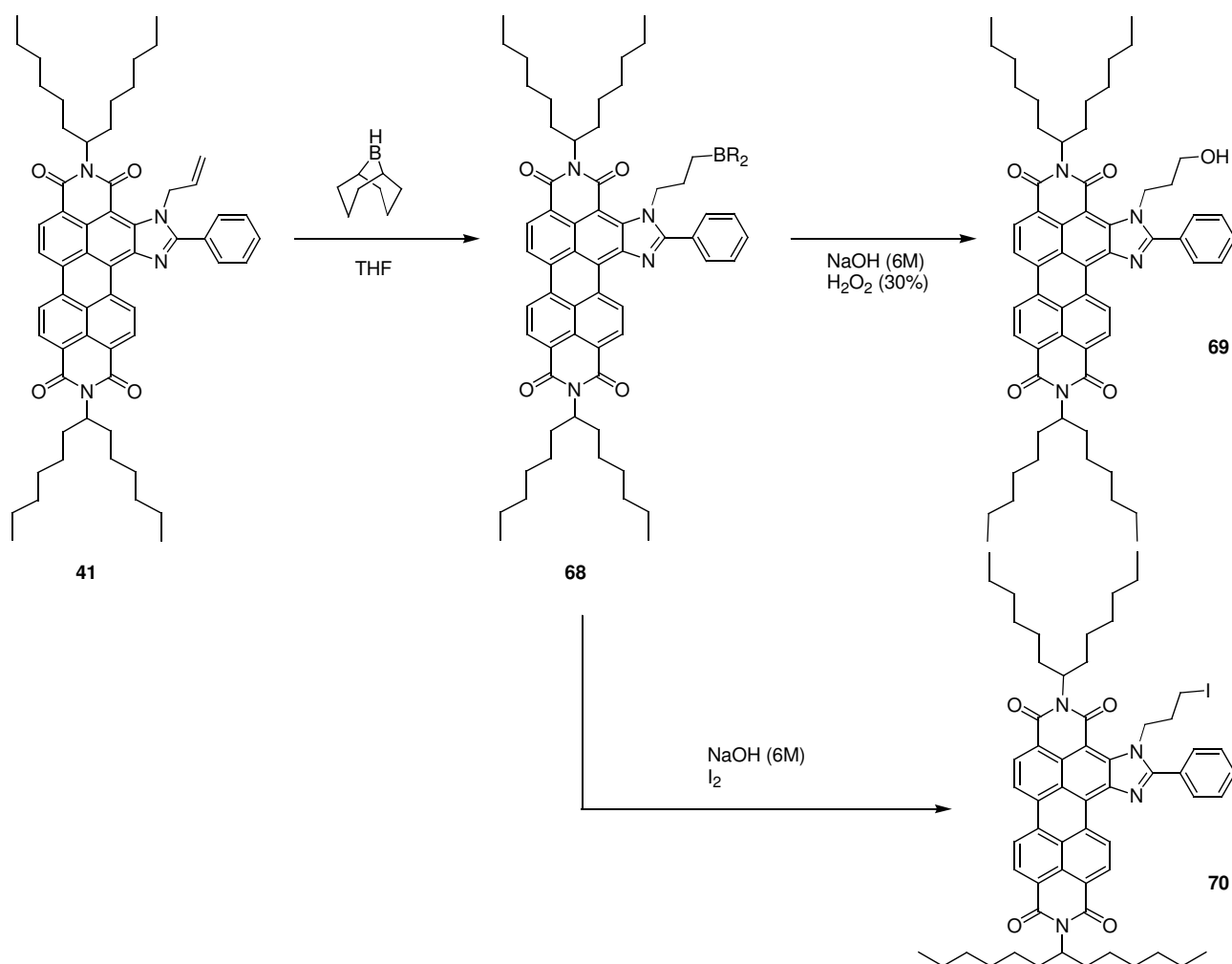


Abbildung 49: Hydroborierung von **41** und Bildung des Hydroxyderivats **69**

Die erfolgreiche Produktbildung konnte über ein hochaufgelöstes Massenspektrum eindeutig

nachgewiesen werden. Im IR-Spektrum erzeugt die Hydroxylgruppe eine breite Schwingungsbande bei 3470 cm^{-1} . Im ^1H -NMR-Spektrum können die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 1.63, 3.13 und 5.11 ppm den Protonen des funktionalisierten Propylrests zugeordnet werden. Das Aufspaltungsmuster mit zwei Triplettsignalen und einem Dublett von Tripletts stimmt mit der gezeigten *anti-Markownikow*-Orientierung überein.

Nach einer Vorschrift von *H. C. Brown*⁷³ wurde die Borspezies **68** mit elementarem Iod und Natronlauge umgesetzt. Die Bildung des endständig iodierten Farbstoffderivats **70** unter diesen Bedingungen war jedoch nur in Spuren nachweisbar.

2.6 Bichromophore Systemen auf Basis der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe

Um die Energiegewinnung aus Sonnenstrahlung mit Hilfe von Solarzellen ökonomischer zu nutzen, erweist sich die Konzentration des einfallenden Lichts als vorteilhaft. Eine Möglichkeit für eine solche Konzentration besteht in der Verwendung von Fluoreszenzsolarkollektoren.⁷⁴ Farbstoffe, die in Solarkollektoren verwendbar sind, zeichnen sich idealerweise durch eine Emission im langwelligen sichtbaren Spektralbereich oder im NIR-Bereich aus, da hier die siliciumbasierten Solarzellen am effizientesten angeregt werden.⁷⁵

Die spektrale Verteilung des Sonnenlichts, das auf der Erde auf trifft (das sog. AM1.5-Spektrum⁷⁶), zeigt aber ein Intensitätsmaximum bei etwa 500 nm. Mit zunehmender Wellenlänge des Lichts nimmt die Intensität sukzessive ab. Es ist deshalb von Vorteil, das Licht im kurzwelligen und sehr energiereichen Bereich möglichst effektiv zu absorbieren, über einen Solarkollektor zu konzentrieren und mit einer speziell auf die Wellenlänge der Emission angepassten Solarzelle in Strom umzuwandeln.

Die lateral erweiterten Phenylimidazolfarbstoffe haben einen sehr breiten Absorptionsbereich zwischen 350 und 600 nm, in dem die Intensität des Sonnenlichts am stärksten ist. Die Hauptabsorption liegt dabei zwischen 500 und 600 nm. Verbunden mit ihre hohen Fluoreszenzquantenausbeuten arbeiten sie somit bereits äußerst effizient.

Um sie noch besser an eine Verwendung in der Solartechnik anzupassen, wäre eine Verstärkung der Extinktion in einem Wellenlängenbereich von 350-500 nm von großem Interesse. Um eine solche Verstärkung der Extinktion zu erreichen, soll im Folgenden die Synthese von bichromophoren Systemen untersucht werden, die aus einer absorbierenden Peryleneinheit und einem emittierenden Phenylimidazolfarbstoff bestehen.

Befinden sich zwei unterschiedliche chromophore Systeme in räumlicher Nähe zueinander, so ist ein strahlungsloser Energieübertrag zwischen beiden Systemen möglich, wenn das Emissionsspektrum des einen Farbstoffs mit dem Absorptionsspektrum des anderen überlappt. Ist dies gegeben, relaxiert ersterer (Donor) nach optischer Anregung nicht durch Emission eines Photons, sondern überträgt seine Energie strahlungslos über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf den zweiten Farbstoff (Akzeptor), welcher hierbei in einen angeregten Zustand übergeht, bevor er

durch Aussendung eines Photons relaxiert. Dieser Vorgang wird nach seinem Entdecker *Förster resonance energy transfer* (FRET) genannt.⁷⁷

Von entscheidender Bedeutung für die Effizienz dieses Prozesses ist neben der Überlappung von Emissions- und Absorptionsspektrum von Donor und Akzeptor vor allem der Abstand zwischen den beiden chromophoren Systemen. So ergibt sich die FRET-Effizienz $E(r)$ als

$$E(r) = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6}$$

Hierbei ist r der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Übergangsmomente der beiden Chromophoren und R_0 der sogenannte Förster-Radius, welcher für jedes Donor-Akzeptor-Paar charakteristisch ist und empirisch bestimmt werden muss. Er gibt den Abstand an, bei dem noch eine FRET-Effizienz von 50% gegeben ist, d.h. dass eine Energieübertragung gleich wahrscheinlich ist, wie die Fluoreszenz des Donorchromophors. Eine typische Größenordnung für den Förster-Radius ist ein Abstand von etwa 30 Å.

Bei sehr kleinen Abständen kann neben dem FRET-Prozess auch eine Dexter-Energieübertragung stattfinden, für die jedoch eine Orbitalüberlappung der beteiligten Chromophore notwendig ist.⁷⁸ Die Wahrscheinlichkeit für einen Dexter-Prozess nimmt exponentiell mit dem Abstand der Chromophore ab und wird deshalb häufig nur bei direktem Kontakt der Chromophore beobachtet.

Durch die Kupplung der beiden verschiedenen Chromophore soll eine selektive Verstärkung der Absorption im energiereichen kürzerwelligen Spektralbereich erreicht werden. Es soll außerdem untersucht werden, ob eine interne Energieübertragung über den FRET-Mechanismus auftritt und ob damit bei Sonnenbestrahlung eine effizienterer Wirkungsgrad in solchen Systemen erreicht werden kann.

2.6.1 *Synthese von bichromophoren Systeme über nucleophile Substitutionsreaktionen*

In Kap. 2.3 konnte gezeigt werden, dass die lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe unter geeigneten Reaktionsbedingungen leicht mit Benzylhalogeniden und aliphatischen Bromiden

oder Iodiden durch eine nucleophile Substitution am Stickstoffatom alkyliert werden können. Die dort entwickelte Methodik soll nun bei der Synthese von bichromophoren Systemen genutzt werden.

Um eine nucleophile Substitution mit den Phenylimidazolfarbstoffen zu ermöglichen, muss der Perylenfarbstoff so funktionalisiert werden, dass er mit dem Stickstoffatom des Phenylimidazolrests reagieren kann. Dies gelingt über die Einführung einer Benzylbromidfunktion, die sich durch ihre zusätzliche Aktivierung bereits als hervorragende Kupplungskomponente erwiesen hat.

Die Synthese von **73** wird in zwei Schritten gemäß Abbildung 50 ausgehend von **53** durchgeführt. Der 1-Hexylheptylrest sorgt dabei für eine ausreichende Löslichkeit in lipophilen Medien. Die direkte Umsetzung von **53** mit 4-Brommethylbenzylamin ist problematisch, da dieses sich in der Kondensation selbst angreifen und polymerisieren würde. Es wäre demnach mit einer stark verminderten Produktbildung zu rechnen. Statt dessen wurde die Kondensation mit (4-Aminomethylphenyl)methanol (**71**) unter der Bildung von **72** durchgeführt.

Im IR-Spektrum von **72** wird die charakteristische und intensive Schwingungsbande der Hydroxylgruppe bei 3488 cm^{-1} beobachtet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können die zusätzlichen Singulettssignale bei einer chemischen Verschiebung von 4.64 ppm und 5.16 ppm den CH_2 -Gruppen des Benzylsubstituenten zugeordnet werden.

Mit Hilfe der *Appel-Reaktion* wird die Hydroxylgruppe von **72** erfolgreich in einen Bromsubstituenten überführt.⁷⁹ Die Reaktion wird nach Literaturvorschrift mit einem großen Überschuss an Triphenylphosphin und Tetrabrommethan durchgeführt.

Das IR-Spektrum von **73** zeigt, dass nach der Reaktion die Schwingungsbande der Hydroxylgruppe nicht mehr vorhanden ist. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird das Signal der bromsubstituierten CH_2 -Gruppe im Vergleich zum Edukt um 0.2 ppm auf einen Wert von 4.44 ppm hochfeldverschoben.

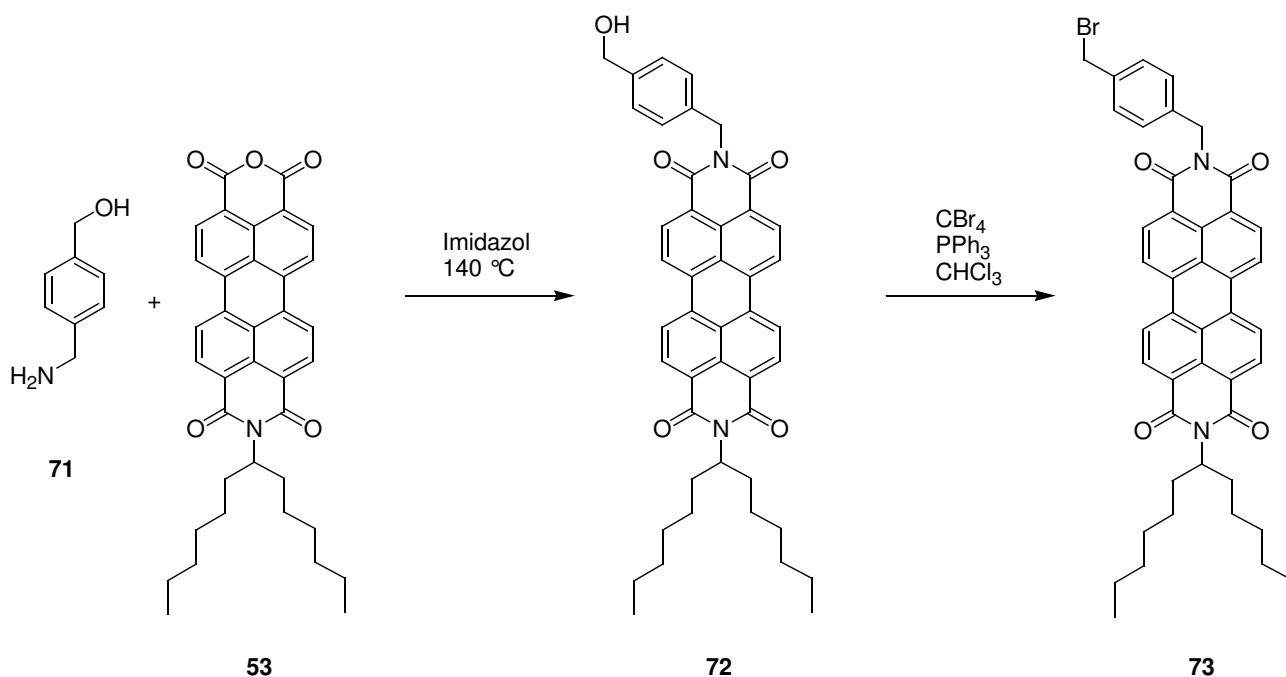
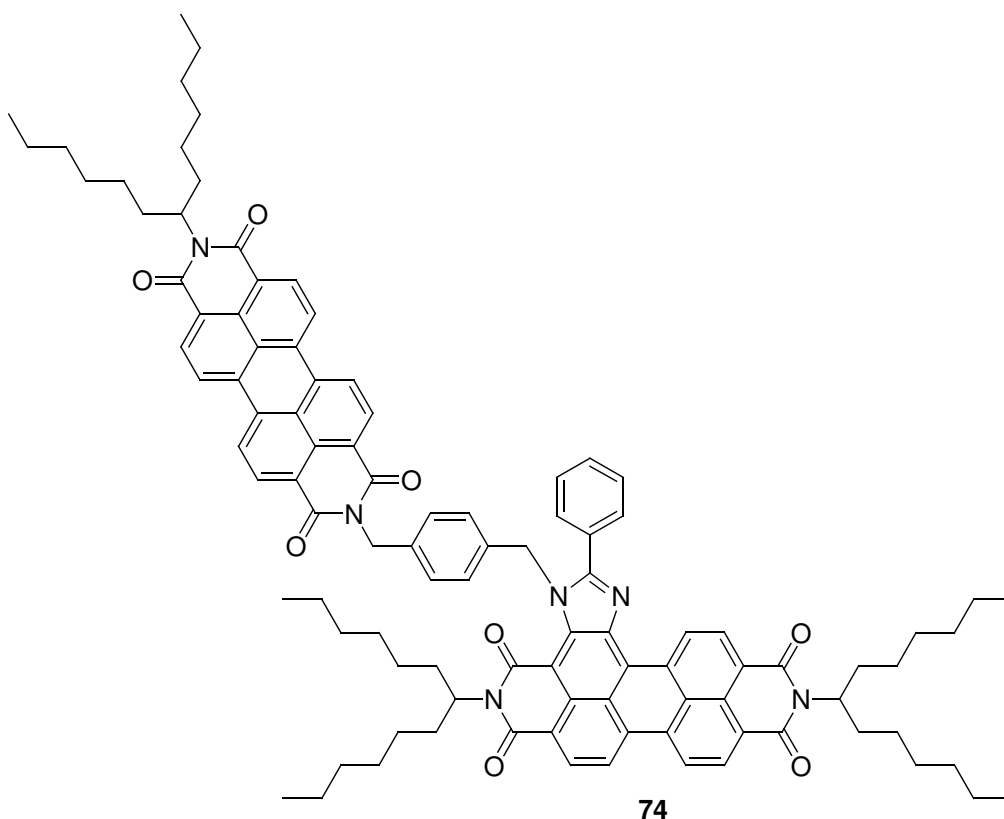


Abbildung 50: Synthese von 2-(4-Bromomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**73**)

Nach der erfolgreichen Synthese des Benzylbromidderivats **73** wurde im Anschluss eine nucleophile Substitution am einfach phenylimidazolsubstituierten Perylenfarbstoff **8** durchgeführt. Der Überschuss der Benzylbromidkomponente wurde im Gegensatz zu den Reaktionen mit den kommerziell erhältlichen niedermolekularen Substraten etwas kleiner gewählt. Es konnte mit einer Ausbeute von 54 Prozent der in Abbildung 51 gezeigte Bichromophor **74** erhalten werden.



74

Abbildung 51: Bichromophor **74** aus 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**) und N-(4-Bromomethylbenzyl)-N'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**73**)

Der Nachweis von **74** gelang über Massenspektrometrie. Es konnten das Molekülsignal und die Signale der Zerfallsprodukte zugeordnet werden. Von den Edukten waren keine Signale mehr nachweisbar. In der für die NMR-Spektroskopie benötigten Konzentration aggregieren die Chromophore untereinander sehr stark. Dies führte selbst in verdünnter Lösung zu einer Verbreiterung der Signale und es gelang teilweise keine Auswertung der NMR-Spektren.

Die optischen Spektren sind ein deutliches Indiz für die Bildung des bichromophoren Systems. Beide Ausgangsverbindungen haben ähnlich große Extinktionskoeffizienten und das Absorptionsspektrum von **70** ist näherungsweise eine Addition der Einzelspektren der Edukte. Das Emissionsspektrum zeigt bei Anregung in einem Wellenlängenbereich, in dem die Perylenkomponente stark absorbiert, nahezu ausschließlich die Fluoreszenz des Phenylimidazolfarbstoffs. Es findet demnach eine vollständige Übertragung der Energie über den FRET-Mechanismus statt.

Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt bei einer Anregung am Absorptionsmaximum von 528 nm näherungsweise 100 Prozent.

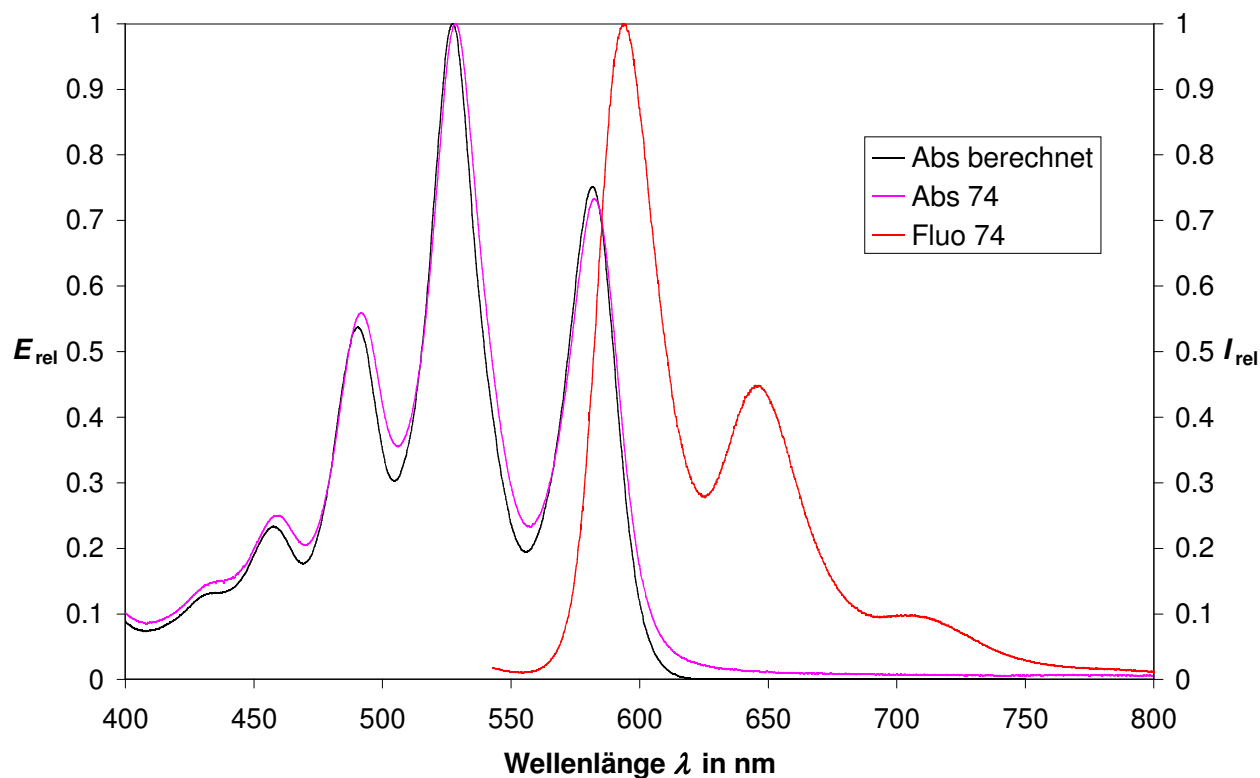


Abbildung 52: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **74** und durch Addition der Einzelspektren der Edukte berechnetes Vergleichsspektrum

An der endständigen Halogenfunktion des Gemischs der Farbstoffe **49** und **50**, das durch Reaktion von **8** mit 1-Brom-3-chlorpropan erhalten wurde, ist ebenfalls eine Synthese von Bichromophoren über eine nucleophile Substitution möglich. Als Kopplungskomponente wird ein Perylenderivat mit einer nucleophilen funktionellen Gruppe benötigt. Als einfachstes Beispiel wurde das unsymmetrisch substituierte Perylenbisimid **77** gewählt, das einseitig eine NH-Funktion in der Imidgruppe enthält. Um dieses zu erhalten, bedarf es einer Umsetzung der Anhydridfunktion mit Ammoniak.

Für den Einbau wasserlöslicher Amine eignet sich eine von Tröster⁸⁰ veröffentlichte Synthesestrategie ausgehend von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-monokaliumsalz (**75**), das über eine partielle Verseifung von Perylenbis-anhydrid zugänglich ist.

Das Monokaliumsalz **75** wird in wässriger Ammoniaklösung umgesetzt und es wird der schwerlösliche Farbstoff **76** erhalten. Ohne weitere Aufreinigung erfolgt im darauf folgenden

Schritt eine Kondensation in einer Imidazolschmelze mit 1-Hexylheptylamin⁸¹. Mit diesem Amin wird in das extrem schwerlösliche **76** ein Rest eingeführt, der eine ausreichende Löslichkeit in lipophilen Medien für die weitere Verwendung gewährleistet.

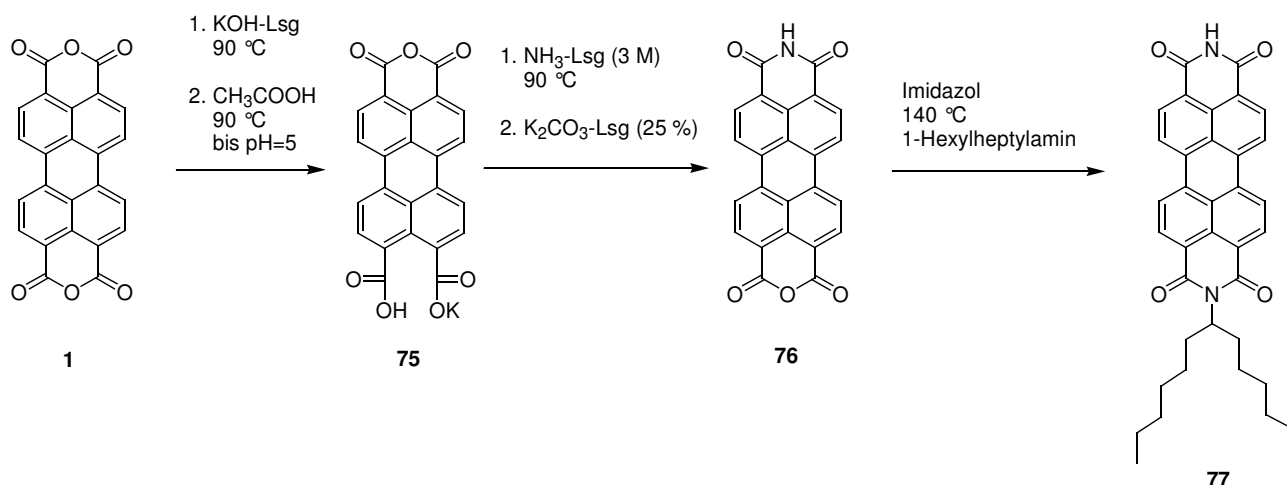


Abbildung 53: Synthese von 2-(1-Hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**77**)

Die Produktbildung und die Struktur des unsymmetrischen Perylenbisimids **77** wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie belegt. Es konnten weder Signale der Edukte oder möglicher Nebenprodukte beobachtet werden.

Anschließend wird **77** mit dem Gemisch der beiden Farbstoffe **49** und **50** und einem Überschuss an Kaliumcarbonat unter Verwendung von DMPU als Lösungsmittel zur Reaktion gebracht, wobei der Bichromophor **78** gebildet wird.

Der Bichromophor **78** konnte eindeutig über den Molekülpeak in der Massenspektrometrie identifiziert werden und es waren keine Signale des Edukts mehr vorhanden.

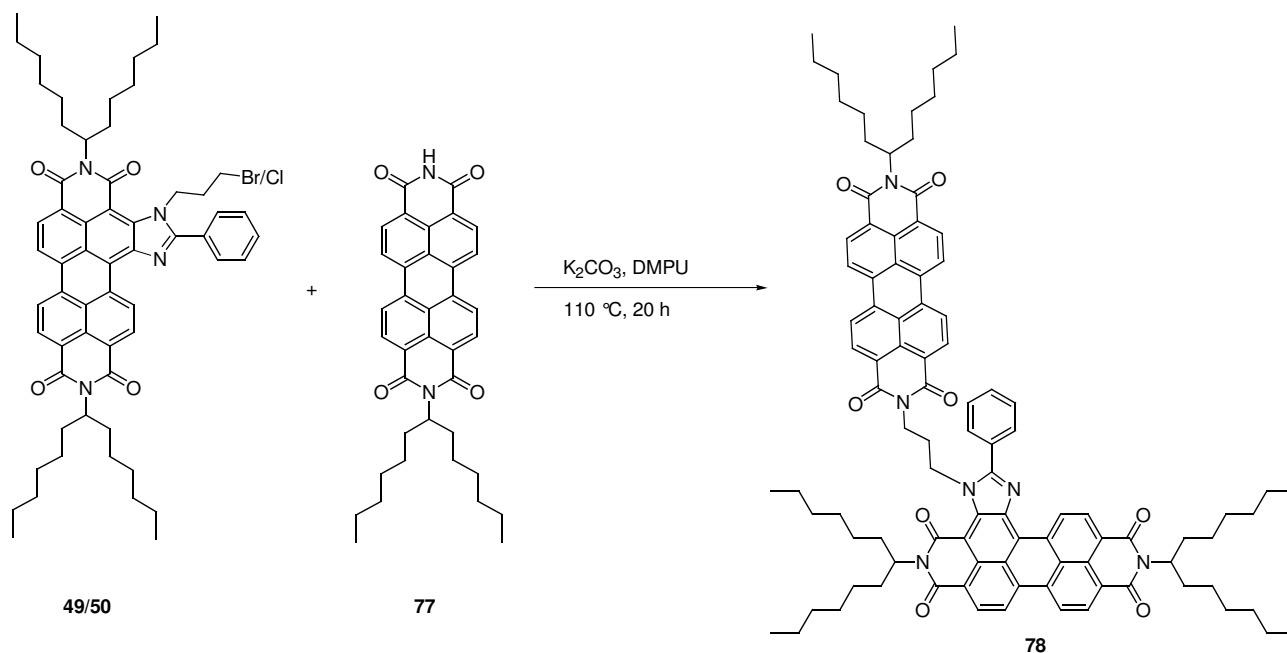


Abbildung 54: Synthese des Bichromophors **78**

Durch Aggregationseffekte ist das Absorptionsspektrum von **78** stark verändert. Die Aggregation entspricht der Ausbildung eines *H-Typ-Aggregates* nach Förster und es kann die charakteristische hypsochrome Verschiebung der Absorption beobachtet werden, die sich in der Erhöhung der zweiten kürzerwelligen Schwingungsbande äußert.

Auch mittels einer Verdünnung um den Faktor 8 konnte keine Intensitätsänderung der Aggregation erreicht werden und die jeweiligen Absorptionsspektren sind nach Normierung nahezu deckungsgleich (vgl. Abb. 55). Dies deutet auf die Ausbildung eines intramolekularen Aggregates hin, in dem die beiden Chromophore über elektrostatische Wechselwirkungen in einer relativ festen Anordnung ausgerichtet sind. Ein stabiles intermolekulares Aggregat bestehend aus zwei oder mehreren Bichromophormolekülen konnte über eine GPC-Messung ausgeschlossen werden.

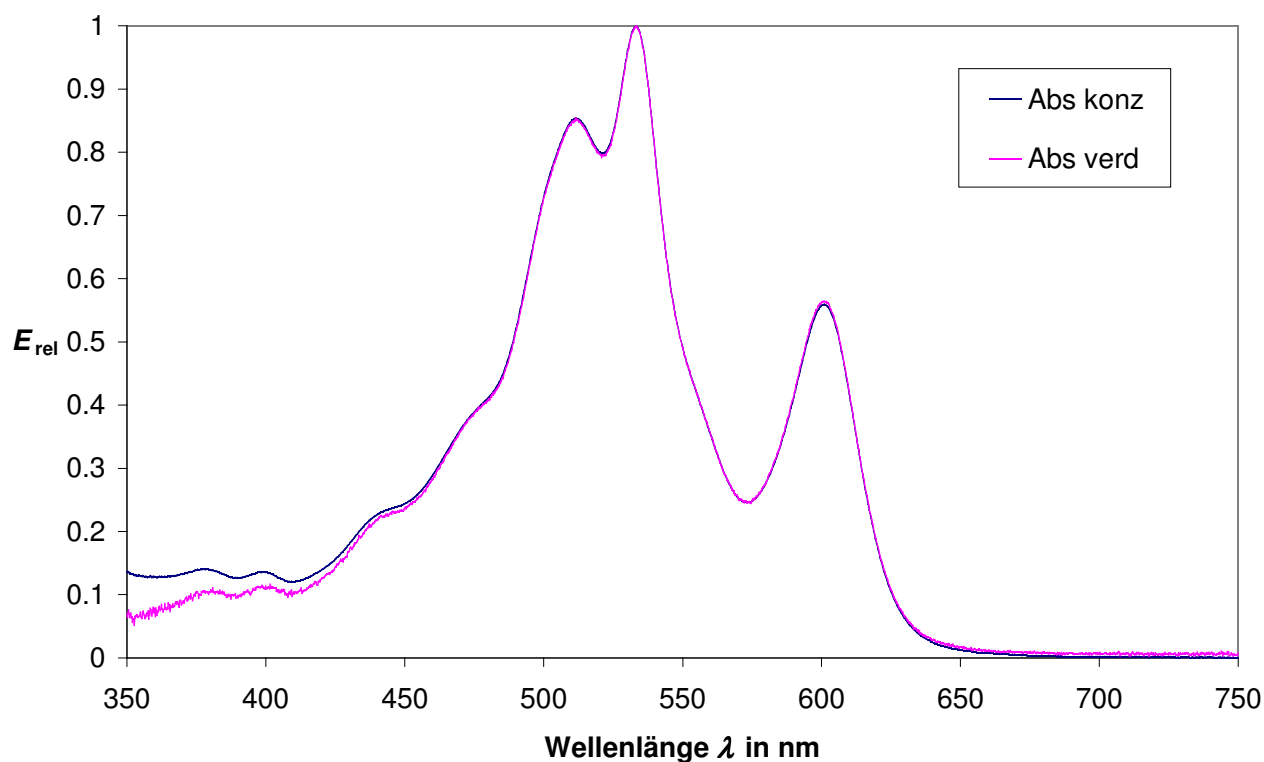


Abbildung 55: Absorptionsspektrum von **78** in Abhängigkeit von der Konzentration

Es kann weder im typischen Wellenlängenbereich der Emission der Perylenbisimide noch in dem der Phenylimidazolfarbstoffe eine Fluoreszenz detektiert werden. Das intramolekulare Aggregat entspricht demnach im Gegensatz zur windschiefen Anordnung der Chromophoraggregate innerhalb der Polyvinylalkoholnanopartikel der idealen *H-Typ-Anordnung* und die Fluoreszenz ist aus Symmetriegründen verboten.

Die Anordnung unter Bildung eines stabilen intramolekularen Aggregates wird durch das ^1H -NMR-Spektrum zusätzlich bestätigt. In einer solchen Anordnung sollte sich die überwiegende Anzahl der Protonen an den beiden Perylenkernen im Bereich des Ringstroms des anderen Chromophors befinden. Dies sollte im Gegensatz zu den NMR-Spektren der Ausgangsverbindungen zu einer starken Veränderung der chemischen Verschiebung der Signale führen.

Wie in Abbildung 56 zu sehen ist, tritt genau diese Veränderung ein und die Signale sind weitgehend hochfeldverschoben. Zusätzlich sind die Signale der aromatischen Protonen verbreitert.

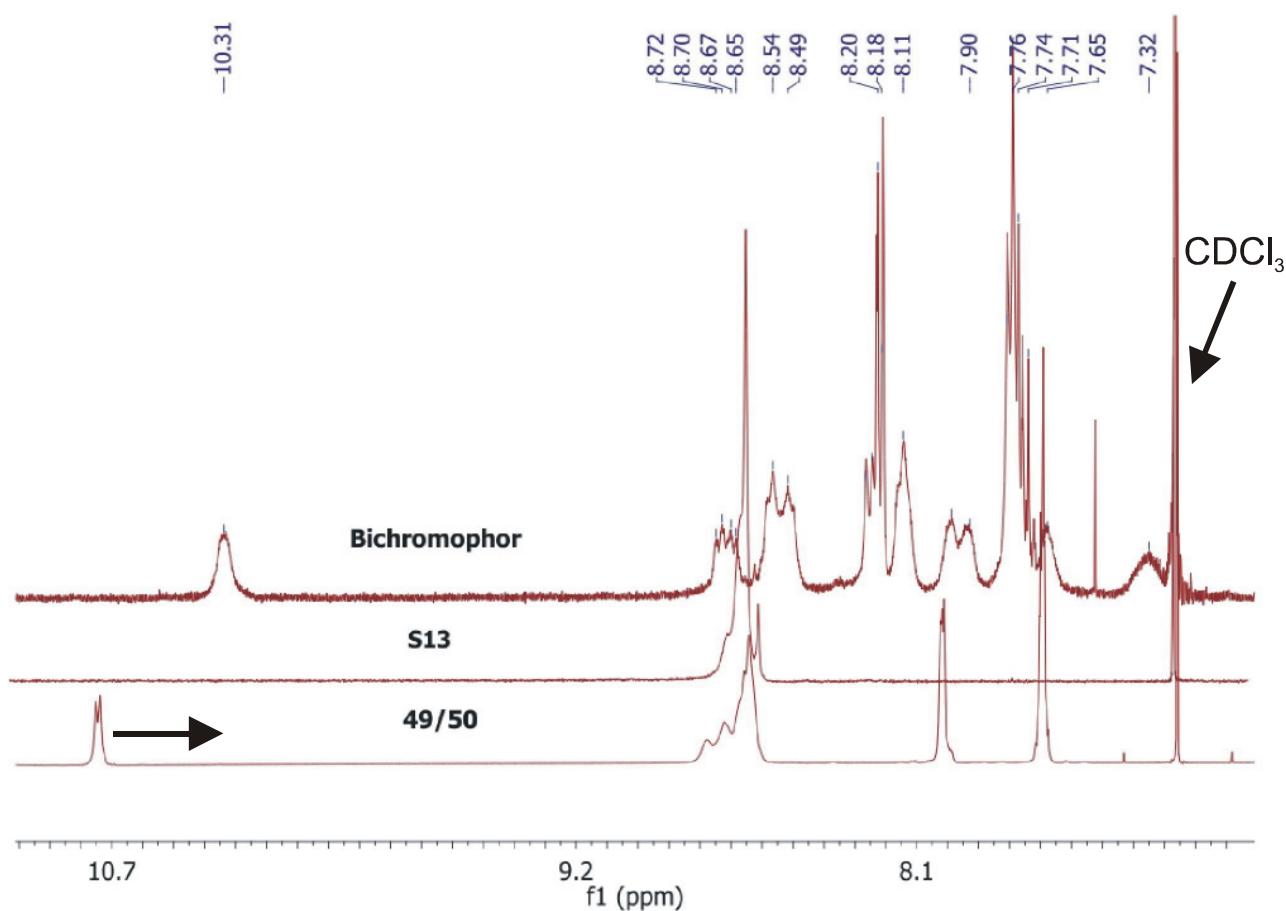


Abbildung 56: Vergleich des NMR-Spektrums des Bichromophor **74** mit den NMR-Spektren der Ausgangsverbindungen

Intramolekulare Aggregate konnten bereits über den Einbau der Perylenchromophore in ein Cyclophangerüst erhalten werden.⁸² Der Bichromophor **78** ist das erste auf den Perylenfarbstoffen basierende System, in dem ein stabiles intramolekulares Aggregat ausgebildet wird, das nur über eine Kette miteinander verbunden ist. Im Hinblick auf eine Anwendung in der Solarenergietechnik ist er aufgrund der fehlenden Fluoreszenz aber ungeeignet.

2.6.2 Synthese von bichromophoren Systemen über übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen

In den voran gegangenen Kapiteln konnten verschiedene lateral heterocyclisch erweiterte Perylenfarbstoffe synthetisiert werden, die eine Funktionalität tragen, über welche in

übergangsmetallkatalysierten Reaktionen bichromophore Systeme zugänglich werden. Als Beispiele sind hier die stickstoffs substituierten Phenylimidazolfarbstoffe mit einer endständigen Alkinfunktion oder die halogenhaltigen Phenylimidazolfarbstoffe zu nennen. Neben den deutlich milderen Reaktionsbedingungen, die in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen realisiert werden können, bieten diese Edukte zusätzlich die Möglichkeit, bisher unbekannte Substitutionsmuster bei der Synthese der Bichromophore zu erreichen. Es wurden Reaktionsversuche unter Verwendung der *Sonogashira-Reaktion*, der *Klickreaktion* und der *Glaser-Reaktion* durchgeführt. In allen Fällen verblieben auch nach der Substitution funktionelle Gruppen in dem bichromophoren System, an der eine weitere Derivatisierung möglich ist.

2.6.2.1 *Synthese von bichromophoren Systemen über Sonogashira-Reaktion*

Eine erfolgreiche Verwendung der *Sonogashira-Reaktion* zur Funktionalisierung der Phenylimidazolfarbstoffe mit niedermolekularen Substraten konnte bereits in *Kap. 2.2.3* vorgestellt werden. Als Ausgangsmaterial in der Synthese von bichromophoren Systemen wurden die beiden aliphatisch substituierten Phenylimidazolfarbstoffe **47** und **48** verwendet, die bei unterschiedlicher Kettenlänge jeweils eine endständige Alkinfunktion aufweisen. Als andere Kupplungskomponente wurde ein sp^2 -hybridisiertes Arylhalogenid an einem Perylenfarbstoff benötigt. Das unsymmetrisch substituierte Perylenbisimid **79** kann in einer einstufigen Reaktion durch Kondensation von **53** mit dem kommerziell erhältlichen 4-Iodanilin synthetisiert werden.

Der so erhaltene Farbstoff **79** wurde mit **47** und **48** unter Verwendung von katalytischen Mengen an $PdCl_2(PPh_3)_2$ und CuI umgesetzt und es wurden die beiden Bichromophore **80** und **81** gebildet.

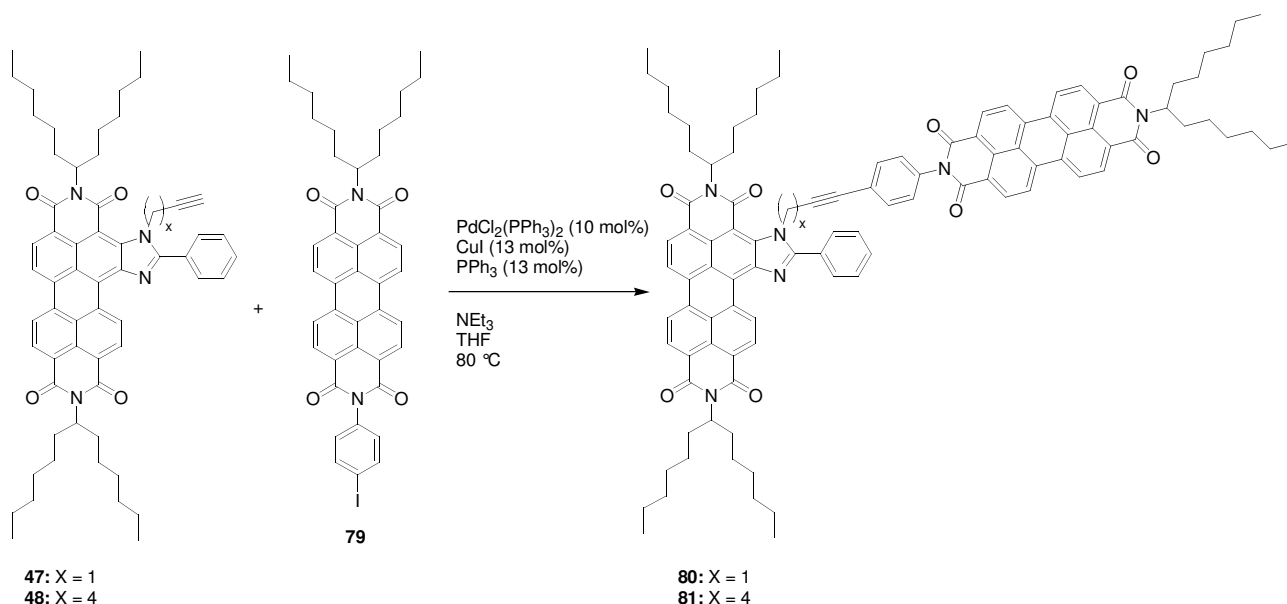


Abbildung 57: Synthese der bichromophoren Systeme **80** und **81** über Sonogashira-Reaktion

Die beiden Bichromophore **80** und **81** konnten über den Molekülpeak in den Massenspektren und eine Elementaranalyse eindeutig nachgewiesen werden. Es waren keine Signale des iodierten Edukts **79** oder der nicht gekuppelten Phenylimidazolfarbstoffe **47** und **48** mehr vorhanden. In den ^1H -NMR-Spektren von **80** und **81** sind jeweils die Signale der endständigen Alkinprotonen nicht mehr vorhanden. Alle anderen Signale stimmen sowohl in der chemischen Verschiebung der Signale, wie auch in den Integralwerten, mit einer Kupplung der beiden Farbstoffe überein.

Im ^{13}C -Spektrum von **81** können die charakteristischen Signale der Kohlenstoffatome des Alkins den Signalen bei einer chemischen Verschiebung von 80.6 und 89.8 ppm zugeordnet werden. Sie sind durch den induktiven Effekt des Phenylrings nach der Substitution im Vergleich mit den Signalen des Edukts hochfeldverschoben. Bei dem Bichromophor **80** wird nur das Signal bei 84.3 ppm beobachtet. Das zweite Signal wird von den intensiven Chloroformsignalen überlagert.

Die optischen Spektren der Bichromophore sind in Abbildung 58 dargestellt. Die Absorptionsspektren entsprechen ungefähr der Addition der Einzelspektren der Ausgangsverbindungen. Aufgrund des sterischen Anspruchs des Perylenchromophors und einer stärkeren Deformation des Imidazolrings ist bei dem kürzerkettigen Bichromophor **80** die längstwellige Absorptionsbande stärker hypsochrom verschoben als bei **81**. Außerdem ist bei **80** die Bande des Absorptionsmaximums aufgrund von Aggregationseffekten etwas erhöht im Vergleich zum Absorptionsspektrum von **81**.

Beide Bichromophore zeigen eine ausgeprägte Fluoreszenz. Bei **80** ist keine Emission des

Perylenchromophors vorhanden und es erfolgt eine vollständige Übertragung der Energie über einen FRET-Mechanismus. Bei **81** ist die Energieübertragung nicht vollständig und es werden im Verhältnis zu der längerwelligen Fluoreszenz etwa drei Prozent der Fluoreszenz der kürzerwellig emittierenden Perylenbisimideinheit detektiert.

Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt bei **80** näherungsweise 100 Prozent. Bei **81** ist sie vermindert auf einen Wert von etwa 77 Prozent. Eventuell treten bei **81** Verluste über einen *Single-Electron-Transfer*-(SET)-Prozess auf.

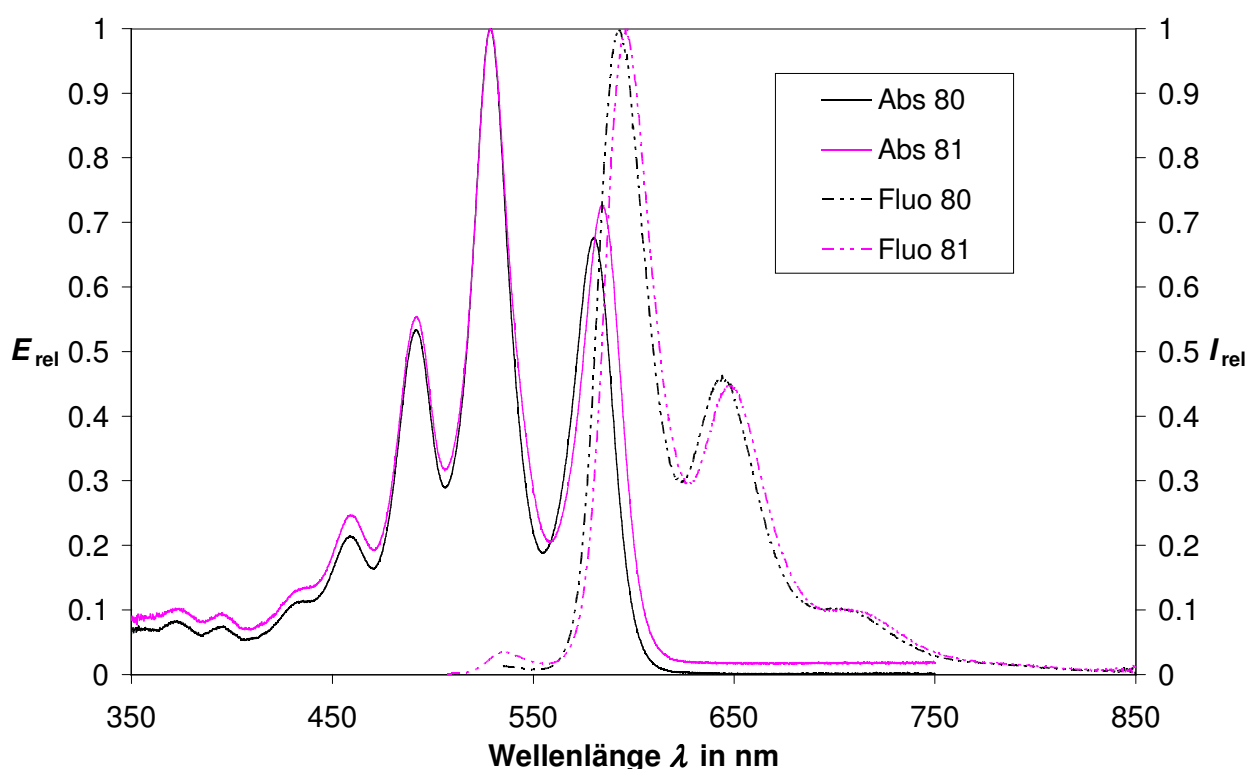
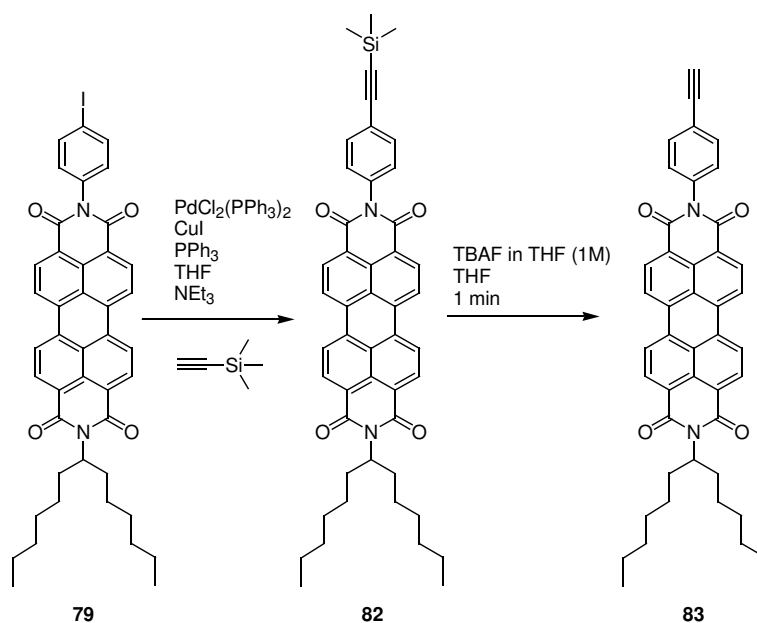


Abbildung 58: Optische Spektren der bichromophoren Systeme **80** (schwarz) und **81** (magenta)

Eine inverse Reaktionsführung zur Bildung von bichromophoren Systemen ist über den *p*-Iodbenzylsubstituierten Phenylimidazolfarbstoff **34** möglich. Als weitere Kupplungskomponente wird ein Perylenbisimidderivat mit einer endständigen Alkinfunktion benötigt.

Durch Umsetzung des iodierten Perylenfarbstoffs **79** mit einem Überschuss an Trimethylsilylacetylen unter Reaktionsbedingungen, die denen in Kap. 2.2.3 verwendeten entsprechen, und einer anschließenden Entschützung mit Tetrabutylammoniumfluorid ist **83** in einer zweistufigen Synthese leicht zugänglich.⁸³

Abbildung 59: Synthese des Perylenalkinderivats **83**

Das unsymmetrisch substituierte Perylenbisimid **83** konnte über das Molekülsignal in der hochauflösenden Massenspektrometrie eindeutig belegt werden. Im ^1H -NMR-Spektrum kann das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 3.14 ppm dem endständigen Proton an der Alkinfunktion zugeordnet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind zusätzliche Signale bei 78.5 und 83.2 ppm mit einer für Alkinkohlenstoffatome charakteristischen chemischen Verschiebung vorhanden.

Die weitergehende Synthese des bichromophoren Systems **84** erfolgte in einer *Sonogashira-Reaktion* mit katalytischen Mengen an $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und Kupfer(I)iodid, wobei **84** mit einer Ausbeute von 70 Prozent erhalten wurde.

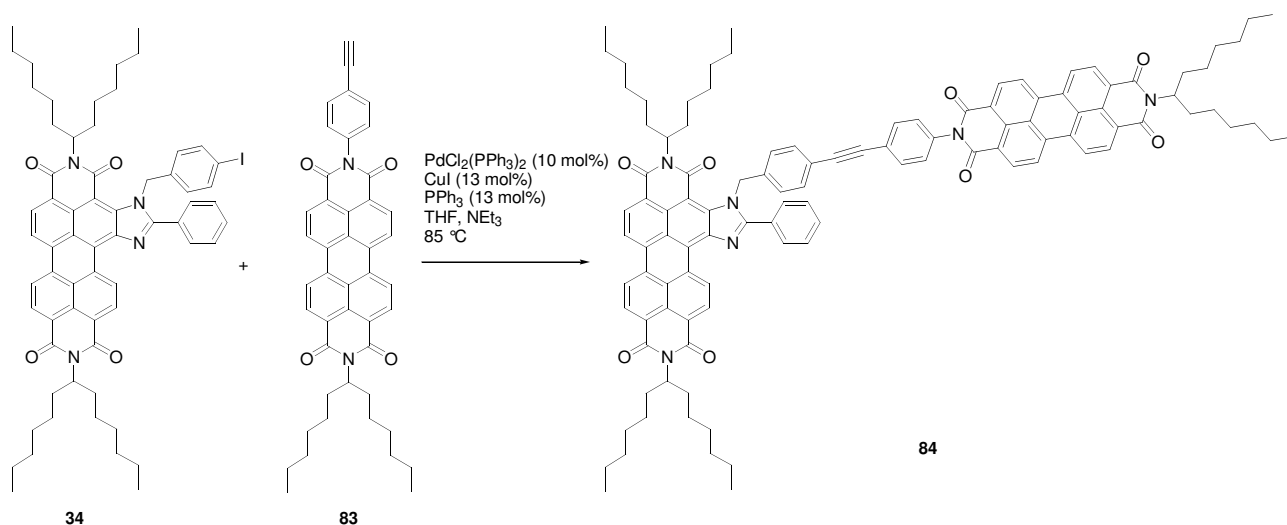


Abbildung 60: Synthese des bichromophoren Systems **84** über Sonogashira-Reaktion

Eine erfolgreiche Bildung des Bichromophors **84** wird über hochauflösende Massenspektrometrie und eine Elementaranalyse bestätigt. Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Signal des endständigen Alkinprotons nicht mehr vorhanden. Alle anderen Signale stimmen sowohl in der chemischen Verschiebung der Signale, wie auch in den Integralwerten, mit einer Kupplung der beiden Farbstoffe überein.

Der Chromophor-Chromophor-Abstand von **84** sollte in einem ähnlichen Bereich liegen wie der von **81**. Durch die starre Anordnung mit den beiden Phenylringen und dem Alkin-Spacer hat **84** deutlich weniger Freiheitsgrade, wie die beiden Chromophore gegeneinander ausgerichtet werden können. Es werden jedoch nur geringe Unterschiede im Vergleich zu **81** in den jeweiligen Absorptionsspektren festgestellt.

Aufgrund des größeren sterischen Anspruchs des Phenylrings wird der Phenylimidazolring bei **84** stärker deformiert als bei **81** und es ist eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande zu beobachten. Zudem ist das Absorptionsmaximum von **84** im Vergleich zu dem von **81** etwas erhöht, was auf eine leichte Aggregation in höher konzentrierter Lösung hindeutet.

Es wird keine Fluoreszenz der Perylenkomponente registriert. Demnach findet eine vollständige Übertragung der Energie über einen FRET-Mechanismus statt. Im Gegensatz zu **80** beträgt die Fluoreszenzquantenausbeute näherungsweise 100 Prozent.

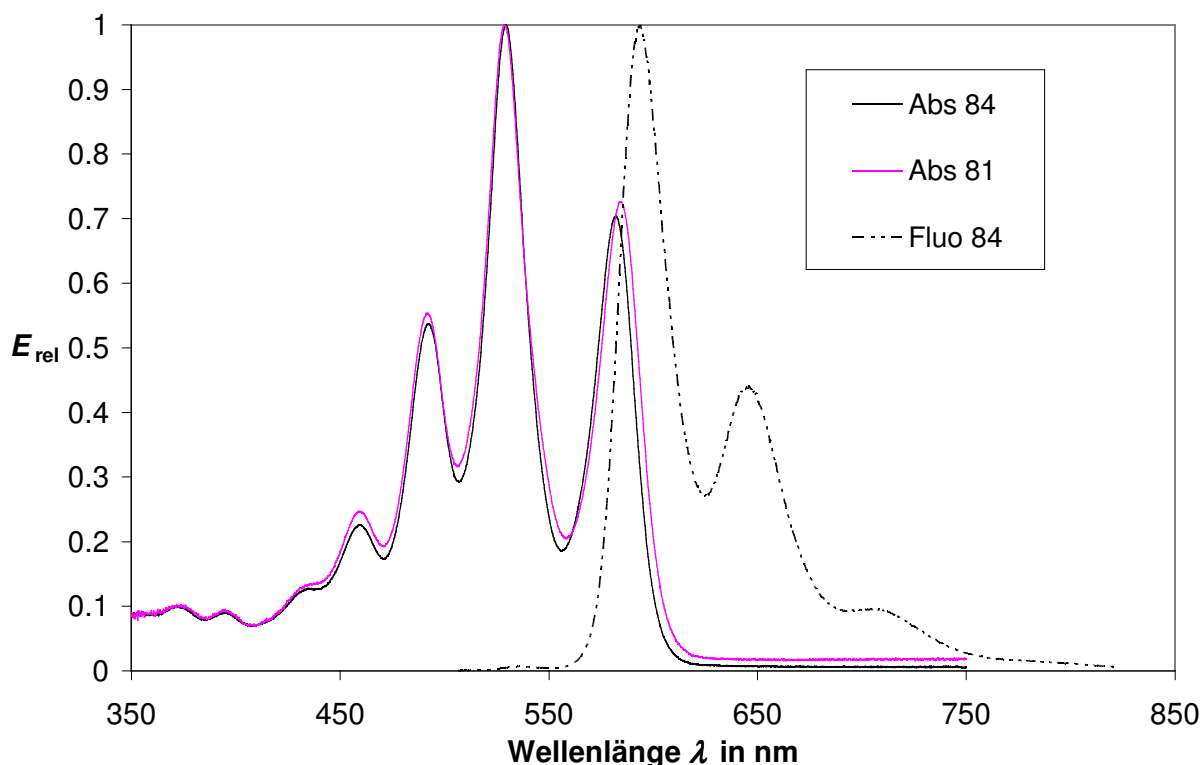


Abbildung 61: Optische Spektren des bichromophoren Systems **84** (schwarz) und Vergleich mit dem Absorptionsspektrum von **81** (magenta)

Es konnte gezeigt werden, dass über die *Sonogashira-Reaktion* eine erfolgreiche Bichromophorsynthese, ausgehend von den lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffen, möglich ist. In den folgenden Kapiteln findet die *Sonogashira-Reaktion* zudem Anwendung in der Synthese orthogonaler bichromophorer Systeme.

Diese Art der Kupplung der Phenylimidazolfarbstoffe könnte neben der Synthese von Farbstoffen für die Solarenergietechnik in der Zukunft auch in Fluoreszenzmarkierungsexperimenten zum Einsatz kommen.

2.6.2.2 Synthese von bichromophoren Systemen über 1.3-Dipolare Cycloadditionen

Die in Kap. 2.6.2.1 beschriebenen bichromophoren Systeme zeigten im Fall der längerkettigen Variante teilweise eine geringere Fluoreszenzquantenausbeute aufgrund der im Molekül verbliebenen Alkinfunktion über einen SET-Prozess. Es soll im Folgenden untersucht werden, ob in einem bichromophoren System mit ähnlicher Kettenlänge und ohne eine Dreifachbindung ein

solcher Verlust vermieden werden kann. Eine Alternative zu der *Sonogashira-Reaktion* unter Verwendung der Alkinphenylimidazoledukte **47** und **48** stellt die *1,3-Dipolare Cycloaddition* dar.

1,3-Dipolare-Cycloadditionen wurden in einem Übersichtsartikel von *Huisgen* 1963 erstmals systematisch untersucht und werden deshalb häufig auch *Huisgen-Reaktionen* genannt.⁸⁴ In einer konzertierten pericyclischen Reaktion wird ein 1,3-Dipol mit einem Dipolarophil unter Bildung eines Heterocyclus umgesetzt.

Als 1,3-Dipole sind Verbindungen vom Propargyl-Allenyl-Typ, beispielsweise Azide, oder Allylanion-Typ, z.B. Ozon oder Nitron, möglich. Als Dipolarophile werden Mehrfachbindungssysteme wie Olefine oder Alkine eingesetzt.

Die *1,3-Dipolaren Cycloadditionen* haben den Vorteil, dass meist quantitative Ausbeuten erzielt werden und außerdem eine hohe Toleranz gegenüber einer Vielzahl an funktionellen Gruppen besteht. Bei der Reaktion können zwei unterschiedliche Regioisomere gebildet werden. Das genaue Produktverhältnis ist dabei von sterischen und elektronischen Faktoren abhängig. Die Cycloaddition selbst verläuft konzertiert und unter Erhalt der Stereochemie.⁵²

Wird die Umsetzung eines Azids mit einem terminalen Alkin in Anwesenheit eines Kupfer(I)-Präkatalysators oder eines Kupfer(I)-Salzes, z.B. Kupfer(I)iodid, durchgeführt, wird eine extreme Beschleunigung der Reaktion beobachtet, so dass selbst bei Raumtemperatur eine genügend schnelle Umsetzung erfolgt. Diese Beschleunigung ist verbunden mit einer im Gegensatz zu den klassischen *1,3-Dipolaren Cycloadditionen* sehr hohen Regiospezifität bei der Bildung des Triazolrings. Solch eine Reaktionsführung wurde erstmals von *K. B. Sharpless* im Jahr 2001 beschrieben und wird zu der Klasse der *Klick-Reaktion* gezählt.⁸⁵

Um während der Reaktion den intermediären Kupfer(I)-acetylidkomplexes zu erzeugen, muss zusätzlich zu dem Kupfersalz auch eine nicht-nucleophile Base wie Diisopropylethylamin zugesetzt werden.⁸⁶

In vergangenen Arbeiten unserer Gruppe konnte bereits gezeigt werden, dass über die *Klick-Reaktion* eine Fluoreszenzmarkierung von Biomolekülen mit Perylenfarbstoffen möglich ist.⁵⁵

Für eine Synthese von bichromophoren Systemen über eine *Klick-Reaktion* wird das dort angegebene Perylenazid **85** benötigt. Die Synthese von **85** gelingt über eine nucleophile Substitution mit Natriumazid in DMF an dem bromierten Perylenderivat **69**. Es wird ohne weitere Aufreinigung **85** elementaranalysenrein und in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Die Signale der Protonen der CH₂-N₃-Gruppe sind hochfeldverschoben und haben eine chemische

Verschiebung von 4.28 ppm.

Unter Verwendung eines Überschusses an **85** und Kupfer(I)iodid konnten aus den Phenylimidazolfarbstoffen **47** und **48** die beiden bichromophoren Systeme **86** und **87** synthetisiert werden (vgl. Abb. 62).

In der Literatur wird als ein mögliches Nebenprodukt eine am Triazolring iodsustituierte Spezies beschrieben, im Rahmen der Synthesen dieser Arbeit stellte es jedoch das Hauptprodukt dar.⁸⁷ Die iodierte Spezies wird durch einen H-I-Austausch am Triazolring erhalten und wird umso stärker gebildet, je größer die Menge an Kupfer(I)iodid ist.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit und der Aggregationstendenz der Farbstoffe musste in stärker verdünnter Lösung gearbeitet werden. Eine nur katalytischen oder äquimolare Menge an Kupfer(I)iodid führte unter diesen Bedingungen nur zu einer unvollständigen Umsetzung.

Im Vergleich mit der unsubstituierten Triazolspezies werden keine Veränderungen des optischen Verhaltens erwartet und die Iodfunktion bietet zusätzlich den Vorteil, dass über sie eine weitere Funktionalisierung der bichromophoren Systeme zugänglich sind.

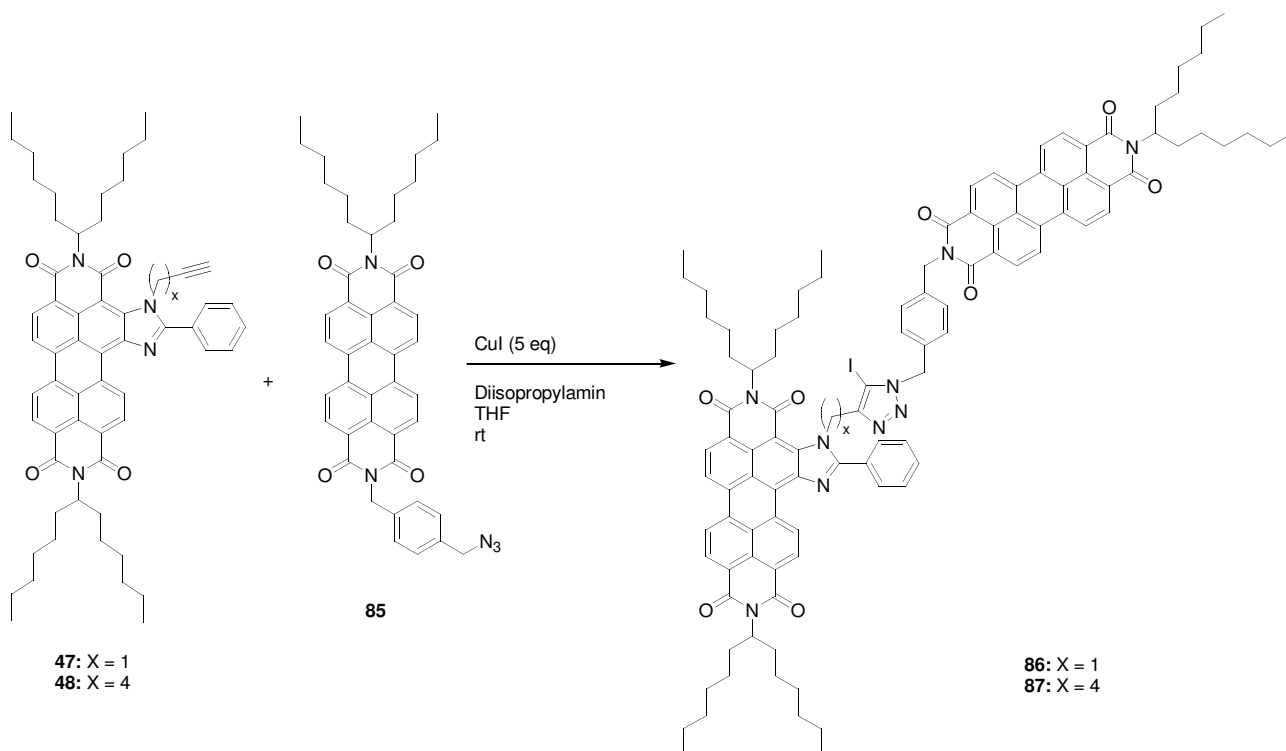


Abbildung 62: Synthese der bichromophoren Systeme **86** und **87** über Klick-Reaktion

Der Nachweis der beiden Bichromophore **86** und **87** gelingt über die Massenspektrometrie, wobei

die relevanten Zerfallsprodukte zugeordnet werden konnten. Der kürzerkettige Bichromophor **86** zeigt eine starke Aggregation in der für ein NMR-Spektrum benötigten Konzentration und es werden nur verbreiterte Signale erhalten, die eine Auswertung erschweren. Von dem Bichromophor **87** gelingt in verdünnter Lösung die Aufnahme eines leichter auswertbaren ^1H -NMR-Spektrums. In diesem fehlt das Signal des endständigen Alkinprotons. Alle anderen Signale stimmen sowohl in der chemischen Verschiebung der Signale, wie auch in den Integralwerten, mit einer Kupplung der beiden Farbstoffe überein.

Die optischen Spektren der beiden Bichromophore entsprechen weitgehend den bisher besprochenen Ergebnissen der anderen bichromophoren Systeme.

Aufgrund des sterischen Anspruchs des Perylenchromophors und der stärkeren Deformation des Imidazolrings ist bei dem kürzerkettigen Bichromophor **86** die längstwellige Absorptionsbande stärker hypsochrom verschoben als bei **87**. Außerdem ist bei **86** die Bande des Absorptionsmaximums etwas erhöht im Vergleich zum Absorptionsspektrum von **87**. Dies bestätigt die Beobachtung einer Aggregationstendenz selbst in verdünnter Lösung.

Beide Bichromophore zeigen eine ausgeprägte Fluoreszenz. Es ist keine Emission im Bereich des Perylenchromophors vorhanden. Demnach erfolgt eine vollständige Übertragung der Energie über einen FRET-Mechanismus. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt bei **86** etwa 93 Prozent und bei **87** näherungsweise 100 Prozent.

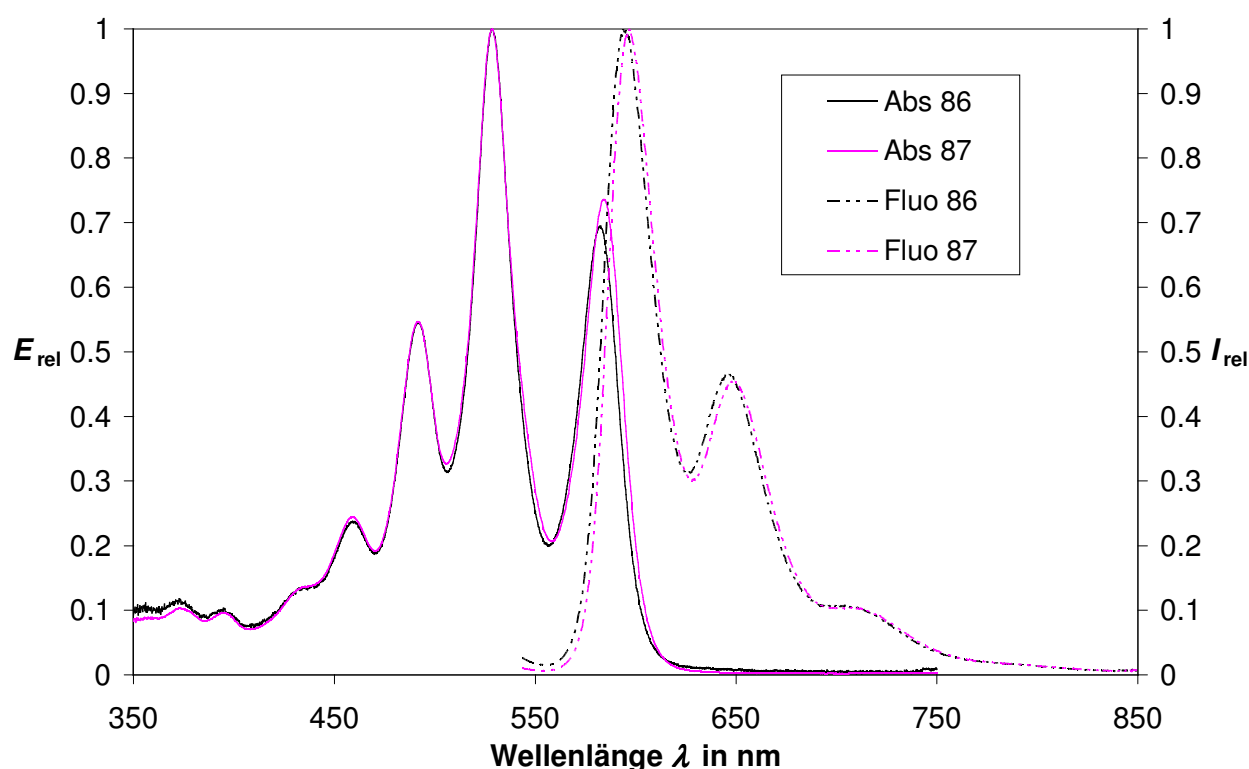


Abbildung 63: Optische Spektren der bichromophoren Systeme **86** (schwarz) und **87** (magenta)

Es konnte gezeigt werden, dass neben der *Sonogashira-Reaktion* die *Klick-Reaktion* eine viel versprechende Alternative darstellt, um ausgehend von lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffen bichromophore Systeme zu erhalten.

Ähnlich wie die *Sonogashira-Reaktion* ist mit der *Klick-Reaktion* als Kupplungsmethode neben der Synthese von Farbstoffen für die Solarenergietechnik in der Zukunft auch eine Verwendung der Phenylimidazolfarbstoffe in Fluoreszenzmarkierungsexperimenten denkbar.

2.6.2.3 Synthese von symmetrischen bichromophoren Systemen

Wird die *Sonogashira-Reaktion* mit einem Kupfer(I)-cokatalysator und in Anwesenheit eines Oxidationsmittels oder an Luft durchgeführt, können aus den intermediär gebildeten Kupfer-Acetylid-Komplexen auch die Homokupplungsprodukte der terminalen Alkine als Nebenprodukte auftreten. Diese Reaktion wird in der Literatur auch *Glaser-Kupplung* genannt.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit realisierten *Sonogashira-Reaktionen* konnte die Bildung der Homokupplungsprodukte durch die Verwendung einer Schutzgasatmosphäre weitgehend vermieden werden.

Im Folgenden sollte untersucht werden, ob eine selektive Bildung der Glaser-Produkte ausgehend von den alkinsubstituierten lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffen **47** und **48** möglich ist. Die Reaktionsversuche wurden jeweils mit katalytischen Mengen $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und CuI in einem Gemisch aus Triethylamin und THF durchgeführt. In vergangenen Arbeiten konnte bereits gezeigt werden, dass bei einer *Glaser-Reaktion* eines Perylenbisimidalkinderivats unter diesen Bedingungen eine Umsetzung an Luft nicht ausreicht, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen.⁸⁸

Die Reaktionslösung wurde deshalb mit einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff überschichtet. Aber auch unter diesen forcierten Reaktionsbedingungen konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Erst eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 85 °C, eine verlängerte Reaktionsdauer von 4 Tagen und gleichzeitig eine Überschichtung mit einer Sauerstoffatmosphäre führte zu der erfolgreichen Bildung der beiden Glaserprodukte **88** und **89**.

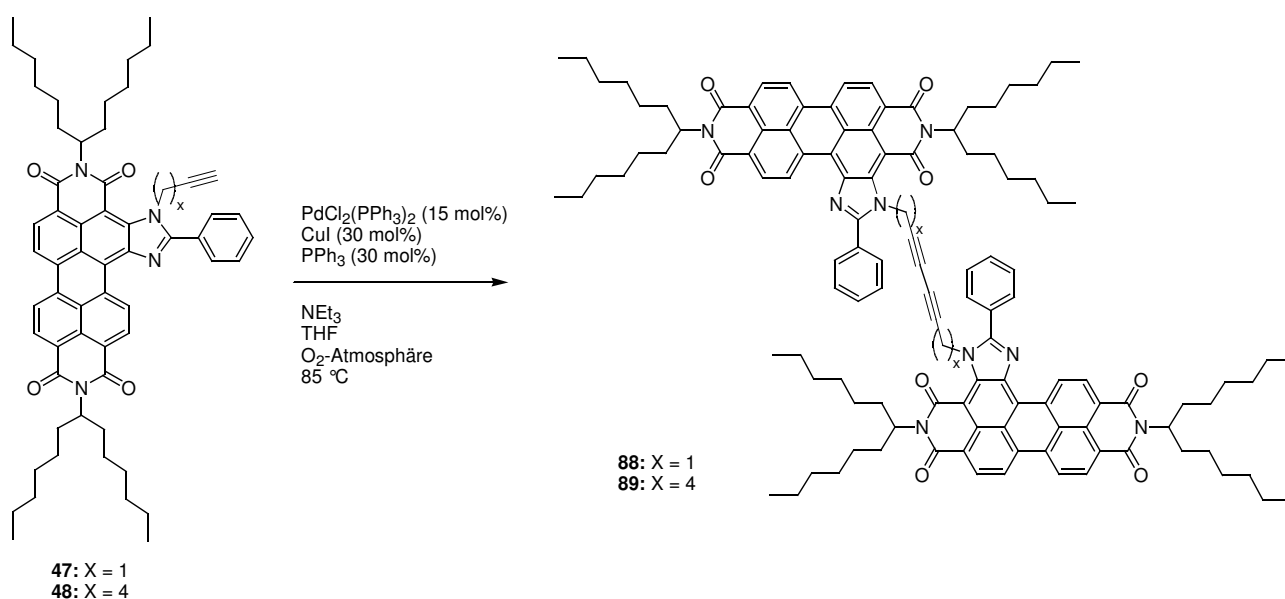


Abbildung 64: Synthese der bichromophoren Systeme **88** und **89** über Glaser-Kupplung

Das Glaser-Produkt **89** wurde über das Signal des Molekülions in der Massenspektrometrie nachgewiesen. Signale des Edukts waren nicht beobachtbar. Ein ^1H -NMR-Spektrum konnte aufgrund einer starken Aggregationstendenz nicht realisiert werden. Die Aggregation ist derart

ausgeprägt, dass sie selbst in den vergleichsweise niedrig konzentrierten Lösungen, die bei der Messung der optischen Spektren verwendet werden, eine deutliche Veränderung bewirken.

Mit zunehmender Konzentration erfolgt eine relative Erhöhung der kürzerwelligen im Vergleich zu der längstwelligen Absorptionsbande. Dies entspricht der Ausbildung eines *H-Typ-Aggregates*.

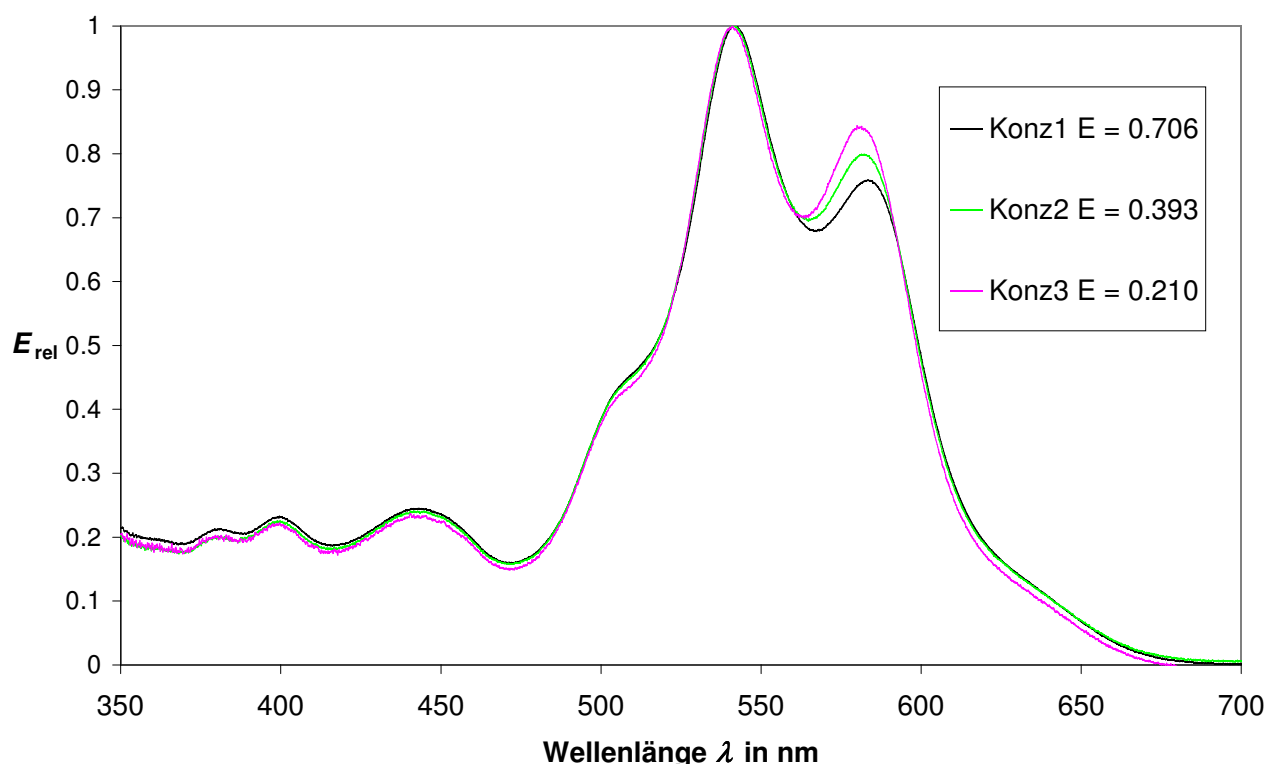


Abbildung 65: Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsspektren von **88**

Die Aggregationseffekte führen auch zu einer Veränderung der Emissionsspektren und bewirken in höher konzentrierter Lösung ein bathochrom verschobenes und verbreitertes Fluoreszenzmaximum. Dies entspricht der Anordnung in einem *J-Typ-Aggregat* und deutet daraufhin, dass die Chromophore sich in konzentrierter Lösung in einer windschiefen Anordnung ausrichten, die der Anordnung der Chromophore in den wasserlöslichen PVA-Derivaten in *Kap. 2.5.1* ähnelt.

Es wurde eine Messreihe zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit durchgeführt. Erst bei einem Verdünnungsgrad von 1/1000 der Konzentration der Absorptionslösung wird ein Spektrum ohne Aggregationseffekte erhalten, welches dem des Edukts entspricht.

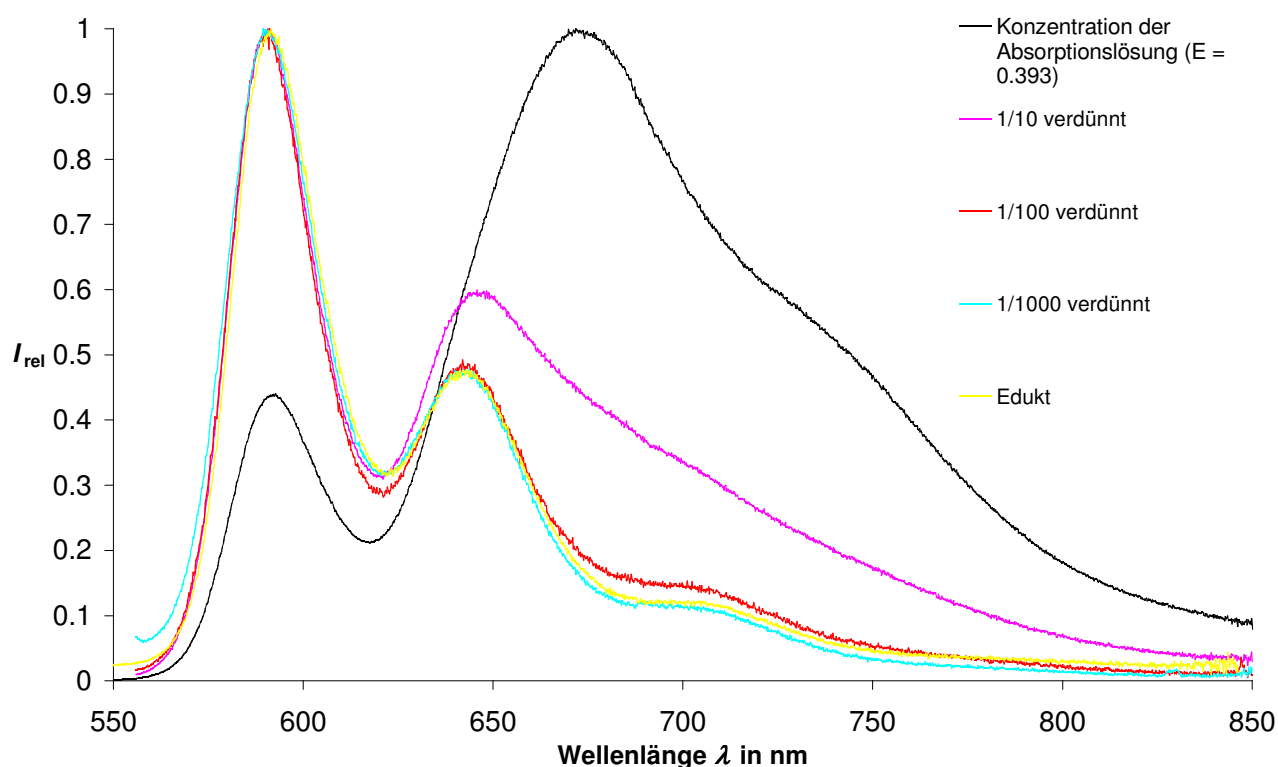


Abbildung 66: Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzspektren von **88**

Der längerkettige Bichromophor **89** konnte über das Signal des Molekülions eindeutig identifiziert werden. Es treten keine Signale des Edukts auf. Durch den größeren Chromophor-Chromophor-Abstand und die weitgehend flexible Kette verhalten sich die beiden Phenylimidazoleinheiten annähernd wie separierte Farbstoffe und es werden keine Aggregationseffekte festgestellt. Das Absorptionsspektrum des Glaserprodukts weist demzufolge, wie in Abbildung 67 dargestellt, eine große Ähnlichkeit zu dem des Edukts auf. Der Bichromophor **89** hat eine ausgeprägte Fluoreszenz und die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt näherungsweise 100 Prozent.

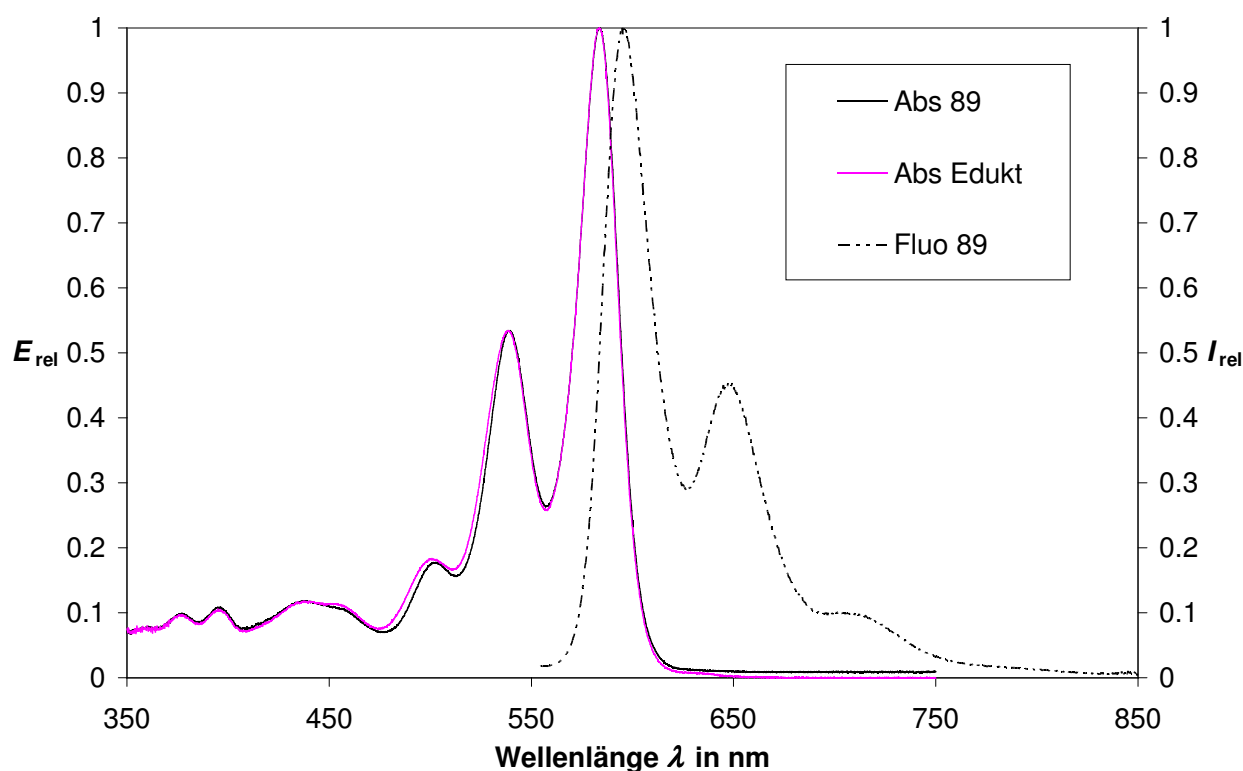


Abbildung 67: Optische Spektren des bichromophoren Systems **89** und Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des Edukts

Aufgrund der geringen Aggregation bei **89** konnten NMR-Spektren mit einer auswertbaren Aufspaltung der Signale erhalten werden. Im Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum des Edukts ist das Signal des endständigen Protons an der Alkinfunktion verschwunden. Alle weiteren Signale konnten eindeutig zugeordnet werden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die Signale der Kohlenstoffatome in der Alkinfunktion bei einer chemischen Verschiebung von 65.7 und 76.1 ppm beobachtet. Die Signale sind im Vergleich mit denen des Edukts durch die Konjugation der beiden Alkinfunktionen hochfeldverschoben.

2.6.2.4 *Synthese von bichromophoren Systemen mit Variation der Orientierung der Übergangsdipolmomente*

Wie in der Einleitung dieses Kapitels bereits erläutert wurde, sind für eine effiziente Übertragung der Anregungsenergie über einen FRET-Mechanismus sowohl der Chromophor-Chromophor-Abstand als auch die Überlappung des Emissionsspektrums des Donorchromophors mit dem Emissionsspektrum des Akzeptorchromophors entscheidende Faktoren. Grundlegende Arbeiten zur FRET-Theorie zeigen zudem eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_T der Energieübertragung von der relativen, räumlichen Orientierung der Übergangsdipolmomente der Chromophore zueinander.⁸⁹ Gleichung (1), durch die die Geschwindigkeitskonstante des FRET-Prozesses bestimmt werden kann, lautet:

$$k_T = \frac{1000 \cdot (\ln 10) \cdot \kappa^2 \cdot J \cdot \Phi_D}{128 \cdot \pi^5 \cdot N_A \cdot \tau_D \cdot R^6} \quad (1)$$

J definiert hierbei das Überlappungsintegral des Fluoreszenzspektrums des Donorchromophors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptorchromophors, Φ_D die Fluoreszenzquantenausbeute des Donorchromophors, τ_D die Fluoreszenzlebensdauer des Donorchromophors, N_A die Avogadrokonstante, R der Abstand der Mittelpunkte der Übergangsmomente der beiden Chromophore, κ^2 gibt den Einfluss der relativen Orientierung der Übergangsmomente der Chromophore auf die effektive FRET-Rate wieder.

Der Faktor κ in Gleichung (1) ist eine Näherung und kann über Gleichung (2) berechnet werden.

$$\kappa = \hat{\mu}_D \cdot \hat{\mu}_A - 3 \cdot (\hat{\mu}_D \cdot \hat{R}_{DA})(\hat{\mu}_A \cdot \hat{R}_{DA}) \quad (2)$$

μ_D und μ_A stellen die Einheitsvektoren in Richtung des elektronischen Übergangsmoments des Donor- und des Akzeptorchromophors dar, R_{DA} ist der Einheitsvektor in Richtung der Verbindung der Elektronischen Übergangsvektoren von Donor- und Akzeptorchromophor.

Die in dieser Arbeit bisher behandelten bichromophoren Systeme sind über flexible Einheiten verbunden. Die gegenseitige Orientierung der Übergangsdipolmomente der Chromophore konnte aufgrund der weitgehend freien Beweglichkeit der Chromophore nur schwer vorhergesagt werden

und wurde deshalb nicht in die Betrachtung mit einbezogen. In solchen Fällen wird meist mit einem κ^2 -Wert von $2/3$ als Näherung gearbeitet. Kleinere Abweichungen von diesem Wert können experimentell nur schwer erfasst werden, da die experimentelle Bestimmung der anderen Größen in Gleichung (1) mit nennenswerten Unsicherheiten behaftet ist.

In orthogonalen bichromophoren Systemen mit einer starren Spacer-Einheit, die entweder auf dem Mittelpunkt bzw. entlang der Achse des Übergangsmoments (bei Perylenbisimiden bedeutet dies entlang der *N-N*-Achse) liegt, ist κ^2 gemäß Gleichung (2) gleich Null und gemäß Gleichung (1) sollte keine Energieübertragung über einen FRET-Mechanismus möglich sein.

In der Vergangenheit wurde von unserer Gruppe bereits an dem in Abbildung 68 gezeigten Bichromophor **90** bewiesen, dass trotz einer orthogonalen Ausrichtung eine Energieübertragung von der hypsochrom absorbierenden Benzoperyleneinheit auf den bathochrom absorbierenden und emittierenden Perylenchromophor möglich ist.⁹⁰

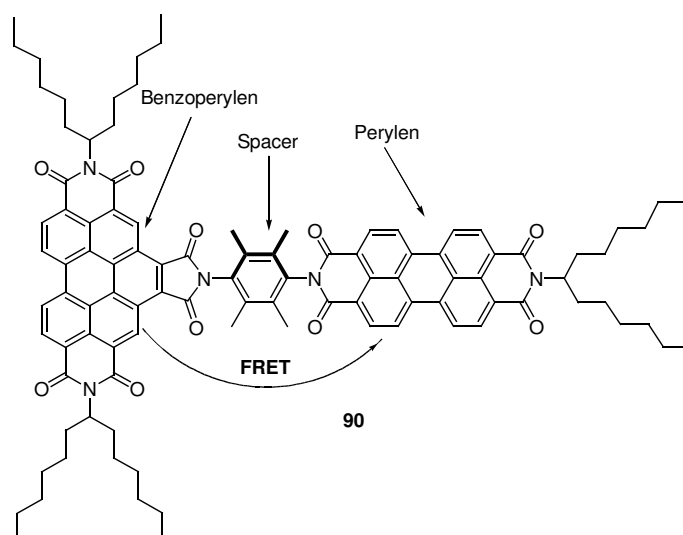


Abbildung 68: Orthogonaler Bichromophor bestehend aus einer Benzoperylen- und einer Perylenbisimideinheit

Erstaunlicherweise funktioniert bei **90** die Energieübertragung derart effizient, dass bei Anregung in einem Wellenlängenbereich, in dem überwiegend der Benzoperylenchromophor absorbiert, nur die Fluoreszenz des Perylenchromophors detektiert wird. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei einer Anregung im für Benzoperylen spezifischen Wellenlängenbereich beträgt näherungsweise 100 Prozent. Der FRET-Prozess steht in direkter Konkurrenz zum dem Energieabbau durch die Fluoreszenz von Benzoperylen. Da Benzoperylen eine Fluoreszenzlebensdauer von ungefähr 6.8 ns aufweist, muss der FRET-Prozess demnach sehr schnell erfolgen. Eine mögliche Erklärung für die

Energieübertragung ist ein Verlust der Orthogonalität durch periodisch auftretende intramolekulare Bewegungen.

In Anbetracht dieser Ergebnisse sollte untersucht werden, ob auch basierend auf den Phenylimidazolfarbstoffen eine Synthese von Farbstoffen zugänglich ist, die eine feste gegenseitige Orientierung der Übergangsmomente aufweisen.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese von bichromophoren Systemen, die eine starre Spacer-Gruppe beinhalten, wurde der *p*-alkinsubstituierte Phenylimidazolfarbstoff **30** gewählt. Im ersten Schritt wurde die alkynylische Trimethylsilylfunktion mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) entfernt und es konnte das Farbstoffderivat **91** erhalten werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum kann das terminale alkynylische Proton von **91** dem Signal mit einer chemischen Verschiebung von 3.32 ppm zugeordnet werden. Das Signal der Protonen der Trimethylsilylfunktion im Bereich um 0 ppm wird nicht mehr beobachtet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale der alkynylischen Kohlenstoffatome im Vergleich zu **30** hochfeldverschoben. Zusätzlich zu den NMR-Spektren konnte der Farbstoff **91** eindeutig anhand des Molekülpeaks in der hochauflösenden Massenspektrometrie identifiziert werden. Es wurde kein Signal des geschützten Farbstoffs **30** detektiert.

Die weitergehende Synthese zu dem orthogonalen bichromophoren System **92** erfolgte über eine *Sonogashira-Reaktion* von dem Phenylimidazolalkin **91** und dem Peryleniodid **79** mit katalytischen Mengen an $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und CuI in einem Gemisch aus THF und Triethylamin. Nach mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung konnte **92** mit einer Ausbeute von 44 Prozent erhalten werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **92** ist das Signal des endständigen Protons innerhalb der Alkinfunktion nicht mehr vorhanden. Alle anderen Signale stimmen, sowohl in der chemischen Verschiebung der Signale, wie auch bzgl. ihrer Integralwerte, mit einer Kupplung der beiden Farbstoffe überein. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden durch die Substitution und den Einfluss zweier aromatischer Systeme die Signale der Kohlenstoffatome des Alkins tieffeldverschoben.

Zudem konnte der Bichromophor im Massenspektrum eindeutig anhand des Molekülpeaks und der Signale der Zerfallsprodukte identifiziert werden.

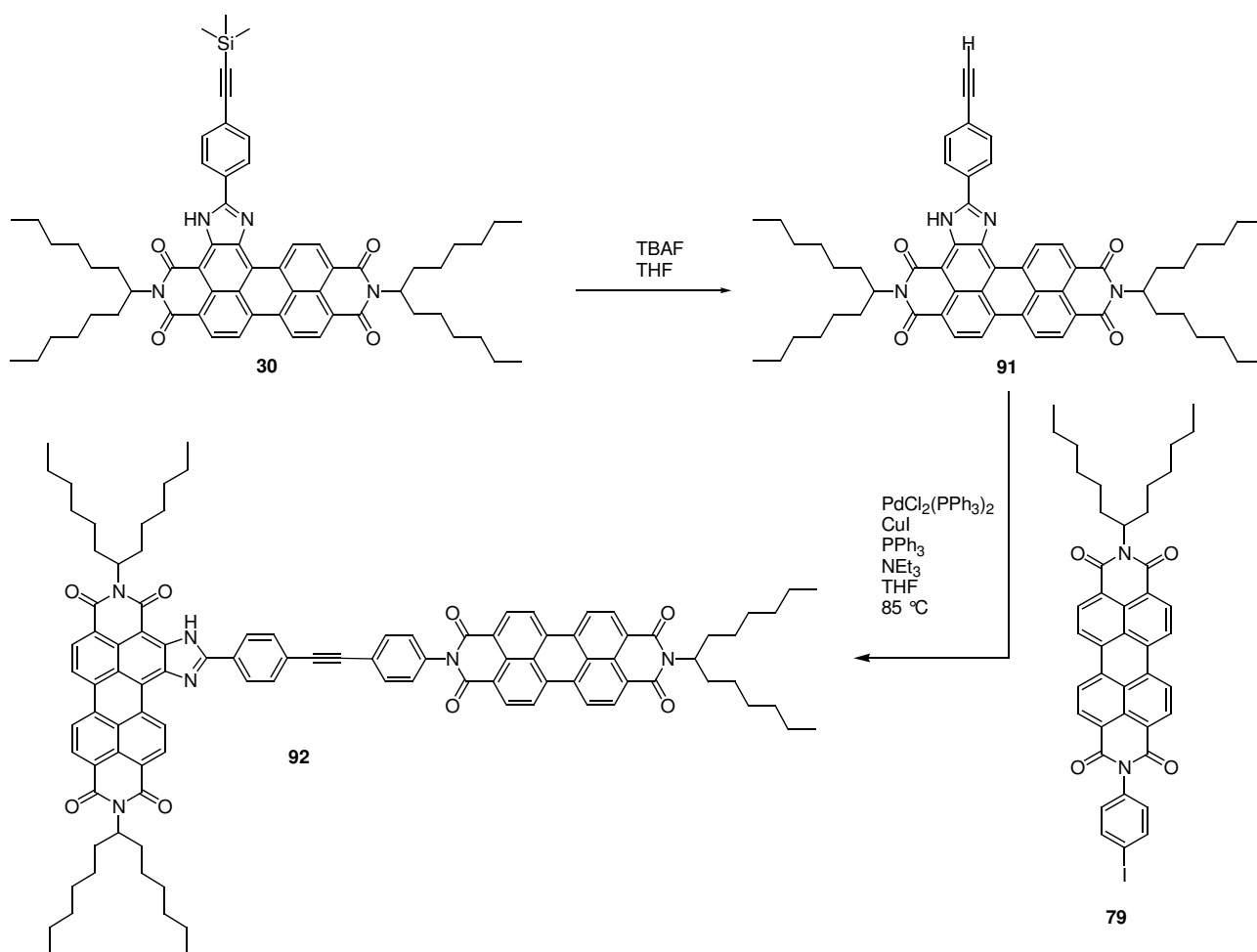


Abbildung 69: Synthese des orthogonalen bichromophoren Systems **92**

Das Absorptionsspektrum kann auch beim starren Bichromophor **92** näherungsweise als eine Addition der Einzelspektren interpretiert werden (vgl. Abb. 70). Aufgrund der bathochrom verschobenen Absorption des Edukts **91** ist die zweite Schwingungsbande des Phenylimidazolfarbstoffs deutlicher separiert von der ersten Schwingungsbande der Peryleneinheit als bei den bisher behandelten bichromophoren Systemen. In der Bande des Absorptionsmaximums bildet sich deshalb eine deutliche Schulter.

Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt bei der Anregung in einem Wellenlängenbereich in dem hauptsächlich der Phenylimidazolfarbstoff absorbiert ($\lambda_{\text{exc}}=550\text{ nm}$) näherungsweise 100 Prozent.

Der Spacer liegt bei der Perylenchromophoreinheit entlang der *N-N*-Achse des Übergangsmoments. Bei der Phenylimidazoleinheit steht der Spacer orthogonal, aber nicht genau auf dem Mittelpunkt des Übergangsmoments. In Gleichung (2) ist demnach das Skalarprodukt der Einheitsvektoren in Richtung des elektronischen Übergangsmoments des Donor- und des Akzeptorchromophors gleich

Null und nur der zweite Term der Gleichung spielt eine Rolle. Da die Abweichung vom Mittelpunkt des Übergangsmoments relativ gering ist, wird auch der zweite Term der Gleichung klein und die Energieübertragung über einen FRET-Mechanismus sollte nur bedingt möglich sein.

Die beiden Chromophore müssten demnach jeweils eine eigene Fluoreszenz aufweisen. Da der Perylenchromophor bei einer Anregungswellenlänge von 492 nm etwa den sechsfachen absoluten Extinktionswert des Phenylimidazolchromophors hat, sollte die Fluoreszenz des Perylenchromophors bei dieser Wellenlänge besonders stark sein. Es wird jedoch keine Fluoreszenz des Perylenchromophors beobachtet, sondern ausschließlich die längerwellige Fluoreszenz des Phenylimidazolchromophors.

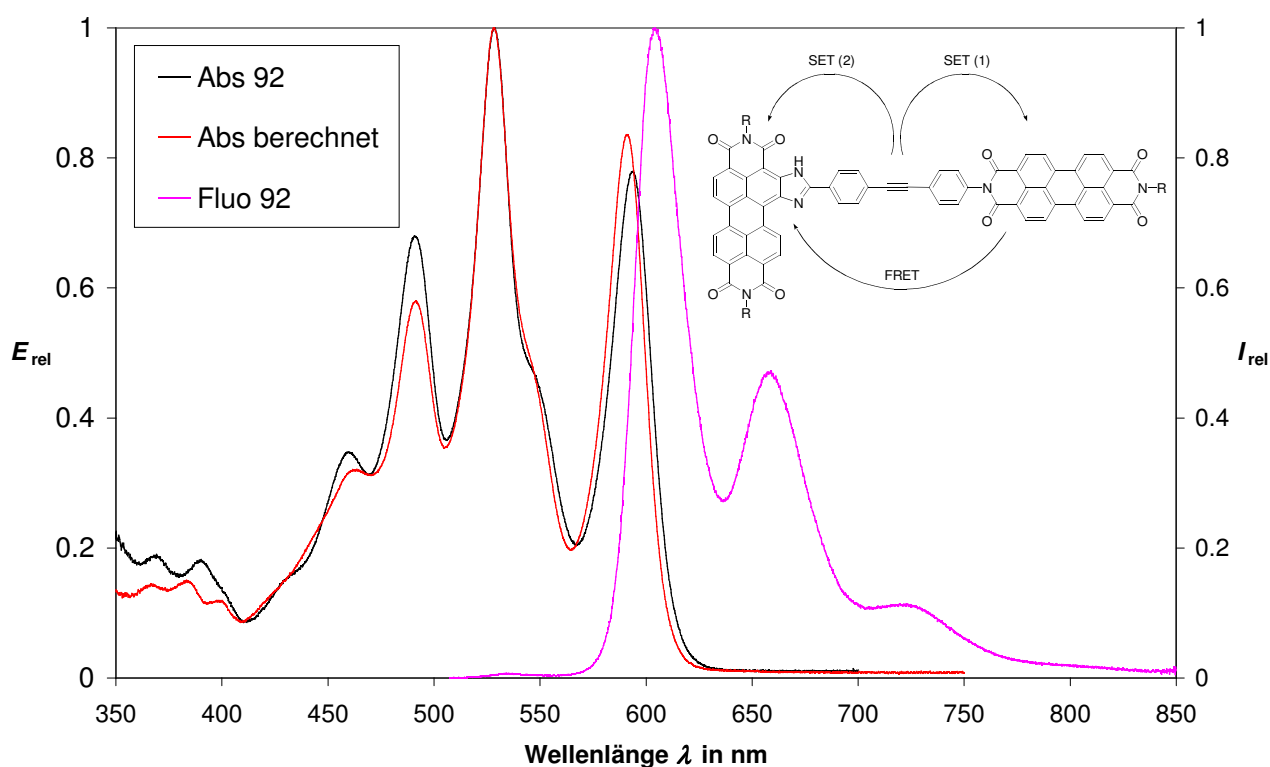


Abbildung 70: Optische Spektren des orthogonalen bichromophoren Systems **92**

Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt bei der Anregungswellenlänge von 492 nm etwa 90 Prozent. Neben dem FRET-Prozess kann parallel eine Elektronenübertragung über einen SET-Prozess von der elektronenreichen Spacer-Einheit auf die elektronenärmeren Farbstoffmoleküle stattfinden. Dieser Konkurrenzprozess verursacht vermutlich den Verlust der absorbierten Energie und die Differenz in der Fluoreszenzquantenausbeute. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen, die

innerhalb unserer Gruppe kürzlich an anderen, in Abbildung 71 gezeigten, bichromophoren Systemen erzielt wurden.⁸³

Der strukturell verwandte Bichromophor **93** weist die gleiche Spacer-Einheit wie **92** auf und zeigt in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge einen ähnlichen Unterschied bzgl. der Fluoreszenzquantenausbeute. Bei einer Anregungswellenlänge von 492 nm, bei der ausschließlich der Perylenchromophor absorbiert, hat **93** eine Fluoreszenzquantenausbeute von 51 Prozent, bei einer Anregungswellenlänge von 436 nm, bei der hauptsächlich der Benzoperylenchromophor absorbiert, sind es nur noch 35 Prozent.

Ist der Spacer dagegen deutlich elektronenärmer, wie es bei dem bichromophoren System **94** der Fall ist, dann ist das Energieniveau des Spacers derart erniedrigt, dass keine Elektronenübergänge auf die Farbstoffe mehr möglich sind. Die Fluoreszenzquantenausbeute steigt unabhängig von der Anregungswellenlänge auf einen Wert von näherungsweise 100 Prozent.

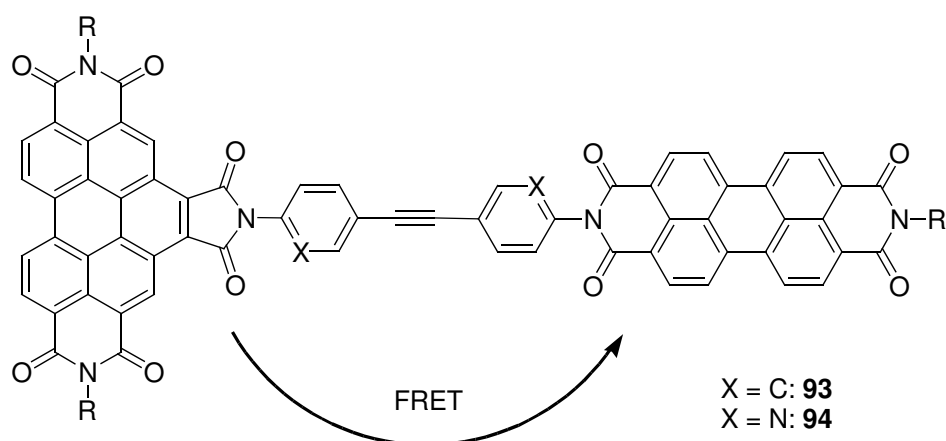


Abbildung 71:

Es wurde versucht dieses Konzept auf die lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe zu übertragen. Die geplante Synthese des orthogonalen bichromophoren Systems **96** erfolgte über eine *Sonogashira-Reaktion* mit katalytischen Mengen $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und CuI in einem Gemisch aus THF und Triethylamin. Als Kupplungskomponente wurde der Iodpyridinperylene farbstoff **95** in einem fünffachen Überschuss verwendet. Anstelle der erwarteten Reaktion, unter Bildung von **96**, wurde als Hauptprodukt das homochromophore Glaser-Produkt **97** gebildet. Eine mögliche Erklärung für diesen Reaktionsverlauf ist das Eindringen von Luft in die verwendete Schutzgasatmosphäre. Da alle anderen Phenylimidazolalkine nur unter stark forcierten Bedingungen mit einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff in einer *Glaser-Reaktion* reagiert haben und zusätzlich elektronenarme

Arylhalogenide theoretisch in übergangsmetallkatalysierten Reaktion höher Reaktivität zeigen als die elektronenreicheren Homologen, bleibt eine gewisse Unsicherheit bezüglich dieser Erklärung.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **97** ist das Signal des endständigen Protons in der Alkinfunktion nicht mehr vorhanden. Das Massenspektrum des Bichromophors **97** zeigte eindeutig die oxidative Bichromophorbildung. Es konnten keine Signale der Edukte detektiert werden.

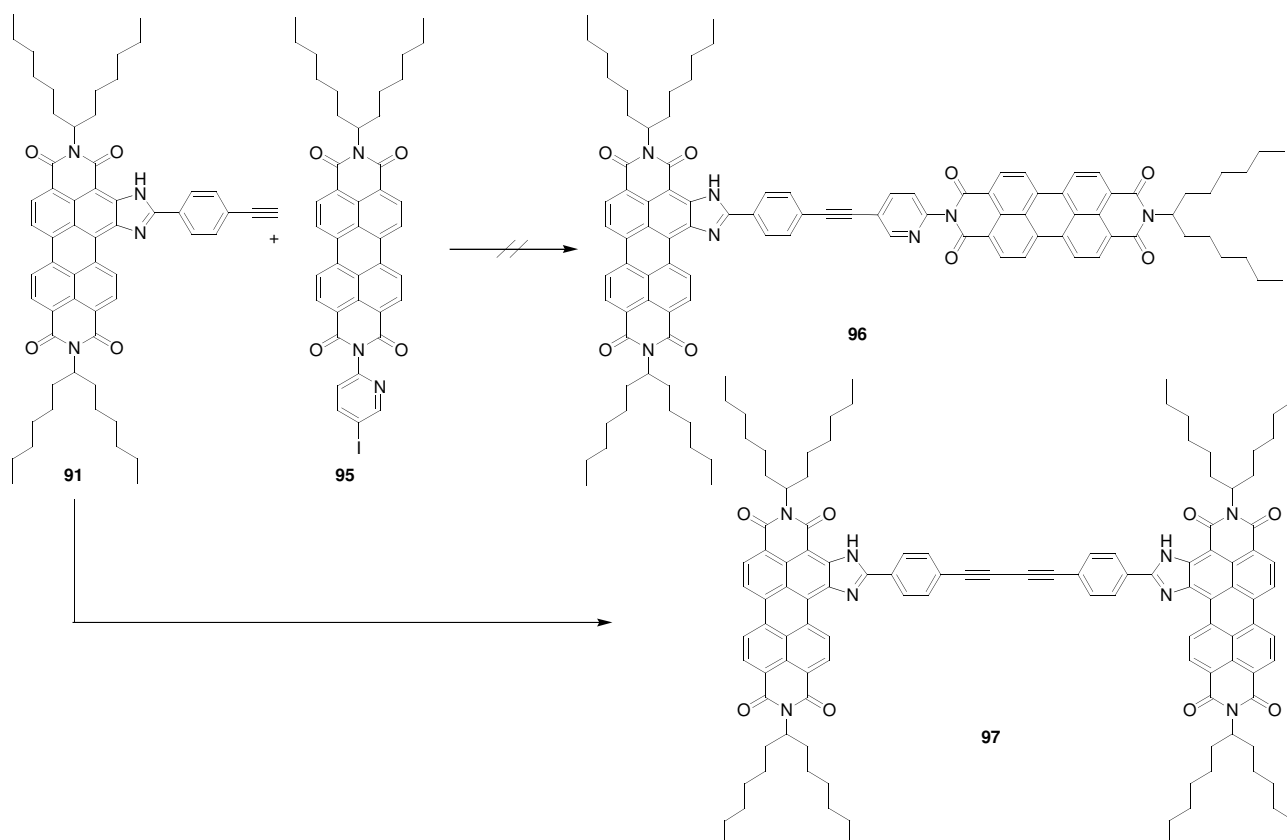


Abbildung 72: Versuchte Synthese des Bichromophors **96** und tatsächliche Bildung des Bichromophors **97**

Das Absorptionsspektrum von **97** ist im Vergleich mit dem des Edukts leicht bathochrom verschoben und die Übergangswahrscheinlichkeit der kurzwelligen Übergänge ist erhöht. Der Exktinktionskoeffizient beträgt $149100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und ist etwas geringer als die Summe der beiden Extinktionskoeffizienten der Einzelchromophore, welche jeweils $90500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ betragen. Die Begründung hierfür liegt in dem Auftreten eines destruktiven Excitoneneffekts, da die Übergangsmomente der beiden Chromophore parallel zueinander stehen. Die Fluoreszenzquantenausbeute bleibt davon unbeeinflusst und beträgt näherungsweise 100 Prozent.

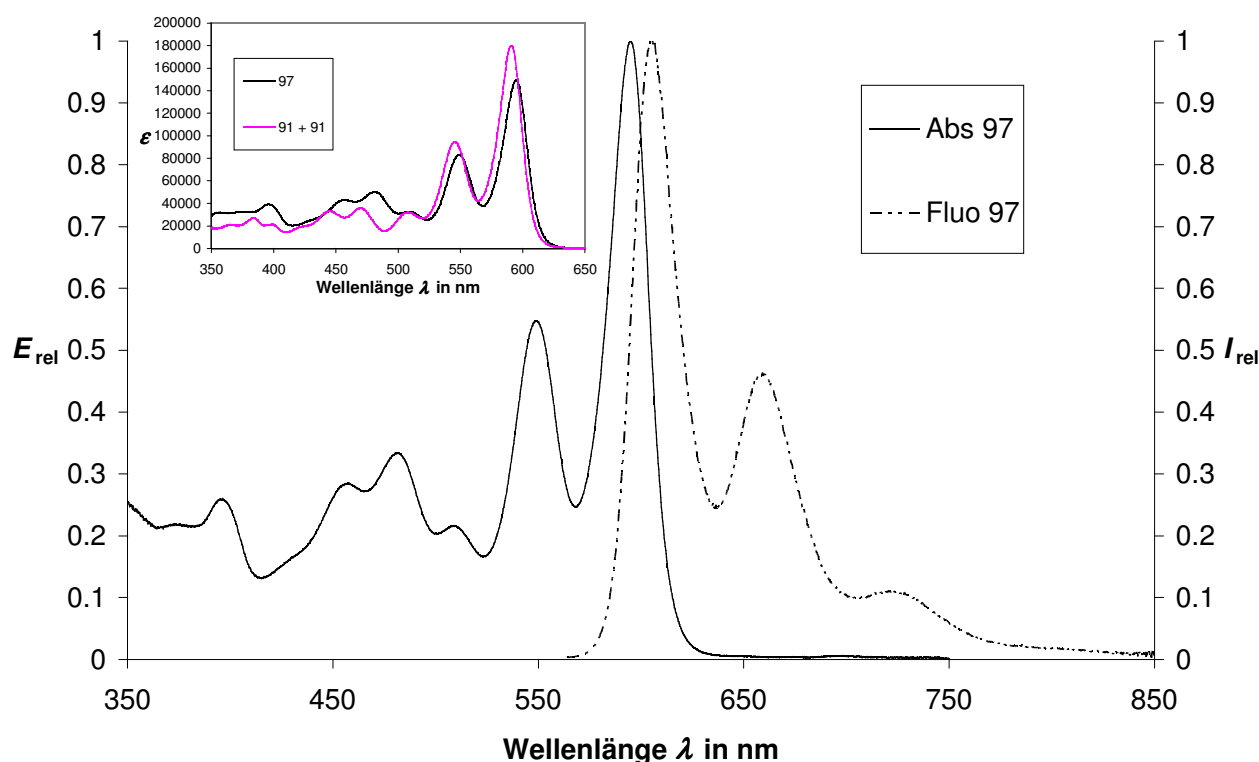


Abbildung 73: Optische Spektren des Bichromophors **97** (groß), destruktiver Excitoneneffekt und resultierender verkleinerter Extinktionskoeffizient pro Chromophor

2.6.2.5 Synthese von bichromophoren Systemen mit entarteter Absorption

Wie in Kap 2.4.2 gezeigt werden konnte, erfolgt durch die Anellierung eines Anhydridfünfrings an den aromatischen Kern der Phenylimidazolfarbstoffe eine starke hypsochrome Verschiebung der Absorption. Das Absorptionsmaximum des entsprechenden Phenylimidazolderivats **60** ist nahezu identisch mit den Absorptionsmaxima der am Kern unsubstituierten Perylenbisimide. Durch die Bildung eines bichromophoren Systems, das aus **60** und einem Perylenbisimidderivat besteht, wird ein Farbstoff erzeugt, der eine konkurrierende Absorption zweier Chromophore aufweist.

Es wurde zusätzlich eine orthogonale Anordnung der beiden Chromophore über einen starren Spacer gewählt, der genau auf dem Mittelpunkt der beiden Übergangsmomente liegt. Der klassischen Theorie folgend, ist κ^2 gemäß Gleichung (2) gleich Null und gemäß Gleichung (1) sollte keine Energieübertragung über einen FRET-Mechanismus möglich sein. Im voran gegangenen Kapitel konnte aber bereits gezeigt werden, dass diese Näherung bei

Perylenbichromophoren in diversen Fällen nicht zutrifft. Neben der Untersuchung der Konkurrenz durch die entartete Absorption soll zusätzlich auch untersucht werden, ob eine Energieübertragung zwischen den beiden Chromophoren stattfindet.

In der Literatur sind bisher keine Bichromophore bekannt, die aus zwei unterschiedlichen und theoretisch energetisch entkoppelten Chromophoreinheiten bestehen und die sowohl eine entartete Absorption als auch eine entartete Fluoreszenz aufweisen.

Um zu dem bichromophoren System **99** zu gelangen, wird das literaturbekannte α -NH₂-substituierte Perylenbisimid **98** benötigt⁹¹. In der Literaturstelle wird seine Synthese ausgehend von dem Perylenmonoimidmonoanhydrid **53** durch eine Kondensation mit zwei Äquivalenten Hydrazin in Imidazol beschrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, die Ausbeute der Reaktion zu verdoppeln. **53** ist in der Imidazolschmelze gut löslich. Nach Zugabe von Hydrazin verschlechterte sich die Löslichkeit aber deutlich und es wurde auf der Oberfläche der Reaktionsmischung ein metallisch-glänzender Farbstofffilm beobachtet. Um eine vollständigere Reaktion zu ermöglichen, erfolgte nach der Hälfte der Reaktionszeit eine erneute Zugabe von zwei Äquivalenten Hydrazin und Imidazol.

Das α -NH₂-Perylenbisimid **98** konnte über den Molekülpeak in dem hochaufgelösten Massenspektrum und über eine Elementaranalyse eindeutig belegt werden. Im ¹H-NMR-Spektrum erzeugt die NH₂-Funktion ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5.55 ppm.

Aufgrund einer Charge-Transfer-Elektronenübertragung ausgehend vom *n*-Orbital der elektronenreichen Aminogruppe auf den elektronenarmen Perylenchromophor wird die Fluoreszenz bis auf eine Restfluoreszenz von 3 % nahezu vollständig gelöscht.

Die anschließende Bildung des Bichromophors **99** wurde über eine Kondensationsreaktion von **60** mit **98** in Chinolin durchgeführt und es wurde eine Ausbeute von 76 Prozent erzielt.

Das bichromophore System **99** konnte über das Molekülsignal im Massenspektrum und die Zuordnung der relevanten Zerfallsprodukte eindeutig identifiziert werden. Es wurden keine Signale der Edukte mehr detektiert. Wie **60** zeigt auch **99** bei Raumtemperatur und einer NMR-Messfrequenz über 200 MHz eine Verbreiterung der Signale durch Koaleszenz. In einer Hochtemperaturmessung oberhalb der Koaleszenztemperatur gelang es, ein ¹H-NMR-Spektrum mit einem klaren Aufspaltungsmuster zu erhalten. Das Signal der NH₂-Gruppe des Perylenbisimids **98** ist nach der Kondensation nicht mehr vorhanden. Die NH-Funktion des Phenylimidazolfarbstoffs und das Proton in Nachbarschaft zum Imidazolring erzeugen charakteristischen Signale bei einer

chemischen Verschiebung von 11.61 und 11.98 ppm. Die restlichen Signale stimmen in ihrer Lage, dem Aufspaltungsmuster und den Integralwerten mit einer Bildung des bichromophoren Systems überein und konnten vollständig zugeordnet werden.

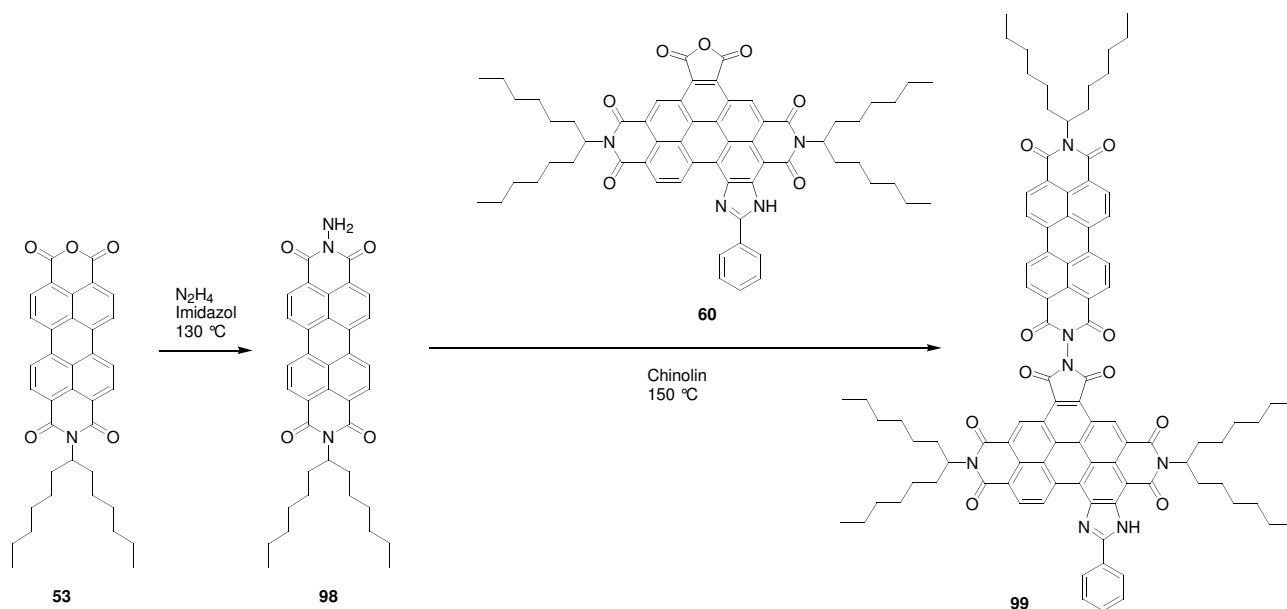


Abbildung 74: Synthese des orthogonalen Bichromophors **99** über eine Kondensationsreaktion in Chinolin

Ein verlängerter Abstand zwischen den beiden chromophoren Einheiten ist über einen Aryl-Alkin-Aryl-Spacer möglich. Die Synthese des bichromophoren Systems **100** erfolgte durch Reaktion des Perylenalkinderivats **79** und dem Trisimid **61** mit katalytischen Mengen an $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und CuI in einer *Sonogashira-Reaktion*.

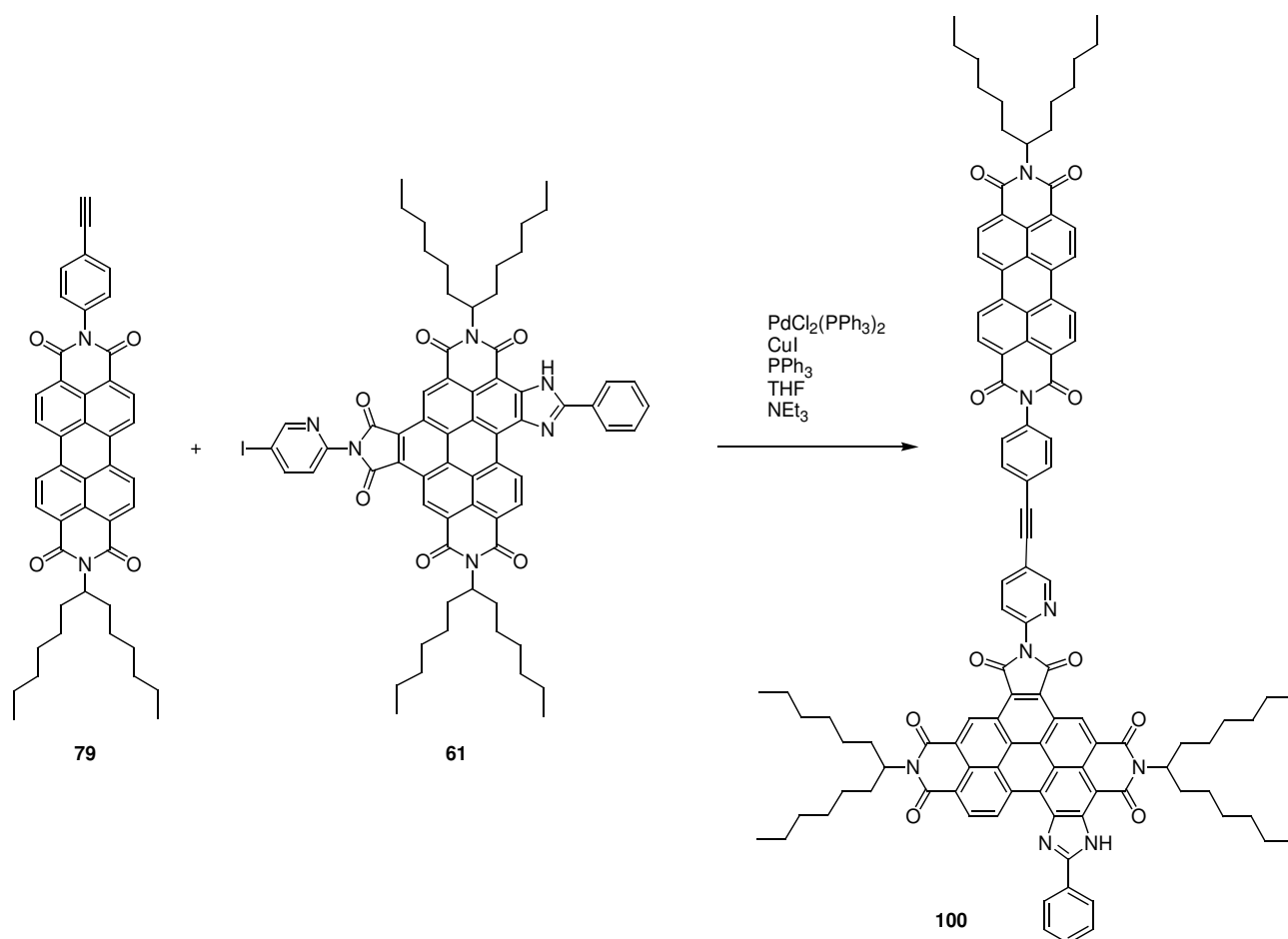


Abbildung 75: Synthese des orthogonalen Bichromophors **100** über Sonogashira-Reaktion

Auch bei **100** wurde eine Hochtemperaturmessung für die ^1H -NMR und COSY-NMR-Spektren durchgeführt. Das Signal des terminalen Alkins ist nach der Kupplung nicht mehr vorhanden. Der relevante aromatische Bereich und die Zuordnung der Signale, gestützt durch das 2D-COSY-NMR-Spektrum, ist in Abbildung 77 gezeigt.

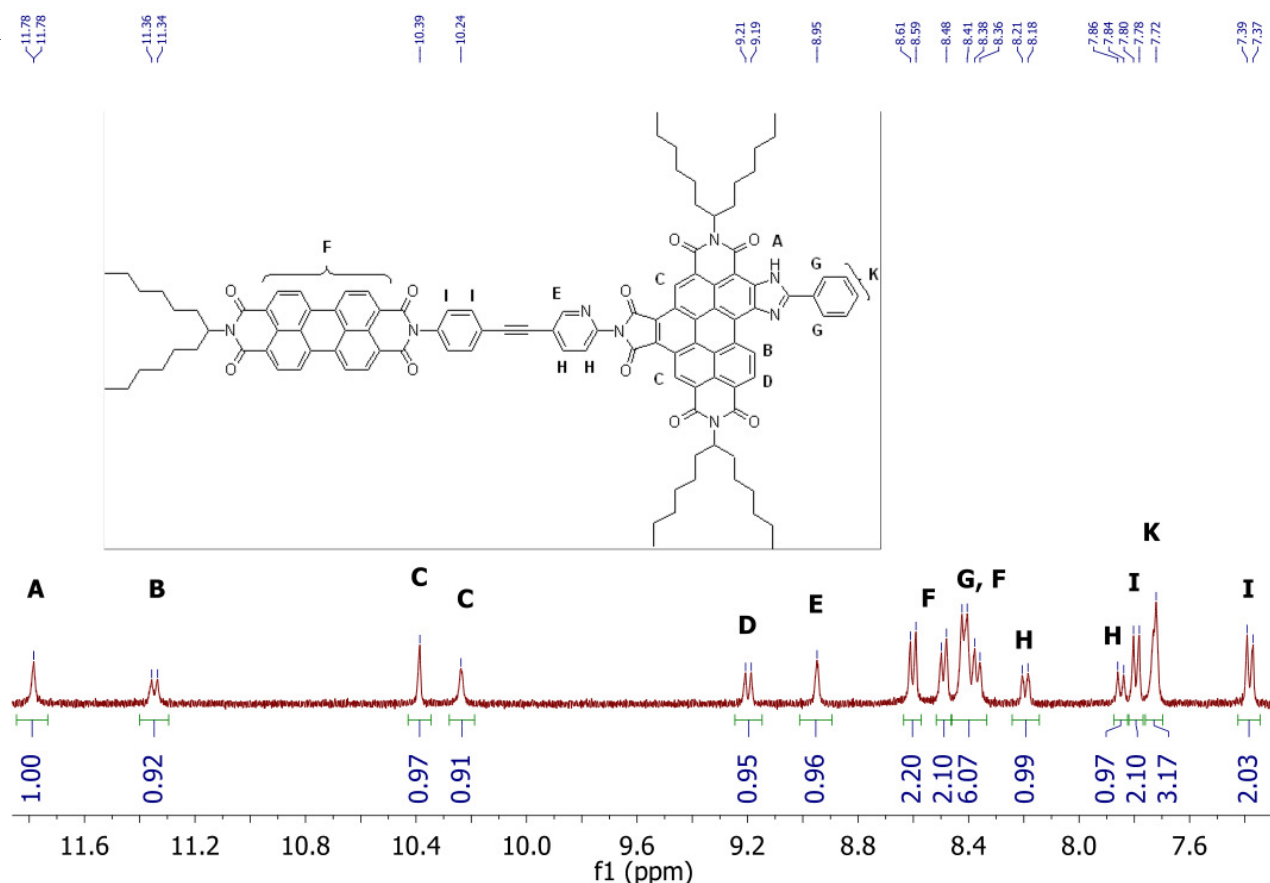


Abbildung 77: ¹H-NMR-Spektrum des Bichromophors **100** mit Zuordnung der Signale im Aromatenbereich

Zusätzlich konnte **100** über das Molekülsignal im Massenspektrum und die relevanten Signale der Zerfallsprodukte eindeutig identifiziert werden. Es wurden keine Signale der Edukte detektiert.

Die optischen Spektren der Bichromophore **99** und **100** sind in Abbildung 78 dargestellt. Die jeweiligen Absorptionsspektren der Bichromophore **99** und **100** können als Addition der Einzelspektren der Ausgangsverbindungen interpretiert werden. Bei **100** ist die Intensität der kurzwelligen Übergänge im Vergleich zu **99** erhöht. Diese Erhöhung ist bereits bei dem Trisimidedukt **61** vorhanden.

Die Fluoreszenzquantenausbeute des direkt verbundenen Bichromophors **99** beträgt bei einer Anregungswellenlänge von 411 nm, bei der nur der Phenylimidazolchromophor absorbiert, näherungsweise 100 Prozent. Bei einer Anregungswellenlänge von 491 nm, bei der beide Chromophore absorbieren, ist die Fluoreszenzquantenausbeute niedriger und beträgt näherungsweise 89 Prozent. Dies deutet darauf hin, dass bei Absorption des Perylenchromophors eine Elektronenübertragung von der Perylen- auf die Phenylimidazoleinheit über einen SET-

Mechanismus stattfindet, der eine partielle Fluoreszenzlöschung verursacht. Die Fluoreszenzlebensdauer beträgt bei einer Anregungswellenlänge von 491 nm, bei der beide Chromophore absorbieren, $\tau_{491} = 3.7$ ns. Bei einer Anregungswellenlänge von 411 nm, bei der nahezu ausschließlich die Phenylimidazoleinheit absorbiert, beträgt sie $\tau_{411} = 3.8$ ns. Da die Fluoreszenzlebensdauer bei 491 nm der Mittelwert aus der Lebensdauer des Perylenchromophors und der Phenylimidazolchromophors ist, muss die Lebensdauer der Peryleneinheit etwa $\tau_{491} = 3.6$ ns betragen.

Dies bestätigt das Ergebnis, dass die Fluoreszenzlöschung von der Peryleneinheit ausgeht, da der Perylenchromophor die absorbierte Energie schneller abgibt als der Phenylimidazolchromophor.

Bei dem bichromophoren System **100** beträgt die Fluoreszenzquantenausbeute bei einer Anregungswellenlänge von 491 nm näherungsweise 75 Prozent und bei einer Anregungswellenlänge von 411 nm näherungsweise 72 Prozent. Im Vergleich zu **99** ist die Fluoreszenzquantenausbeute kleiner. Die Ursache dieser partiellen Fluoreszenzlöschung liegt in einer Elektronenübertragung vom elektronenreicheren Aryl-Alkin-Spacer auf die elektronenärmeren Farbstoffmoleküle. Eine Analyse der Energieübertragung gelingt aufgrund des störenden Einfluss des Spacers nicht.

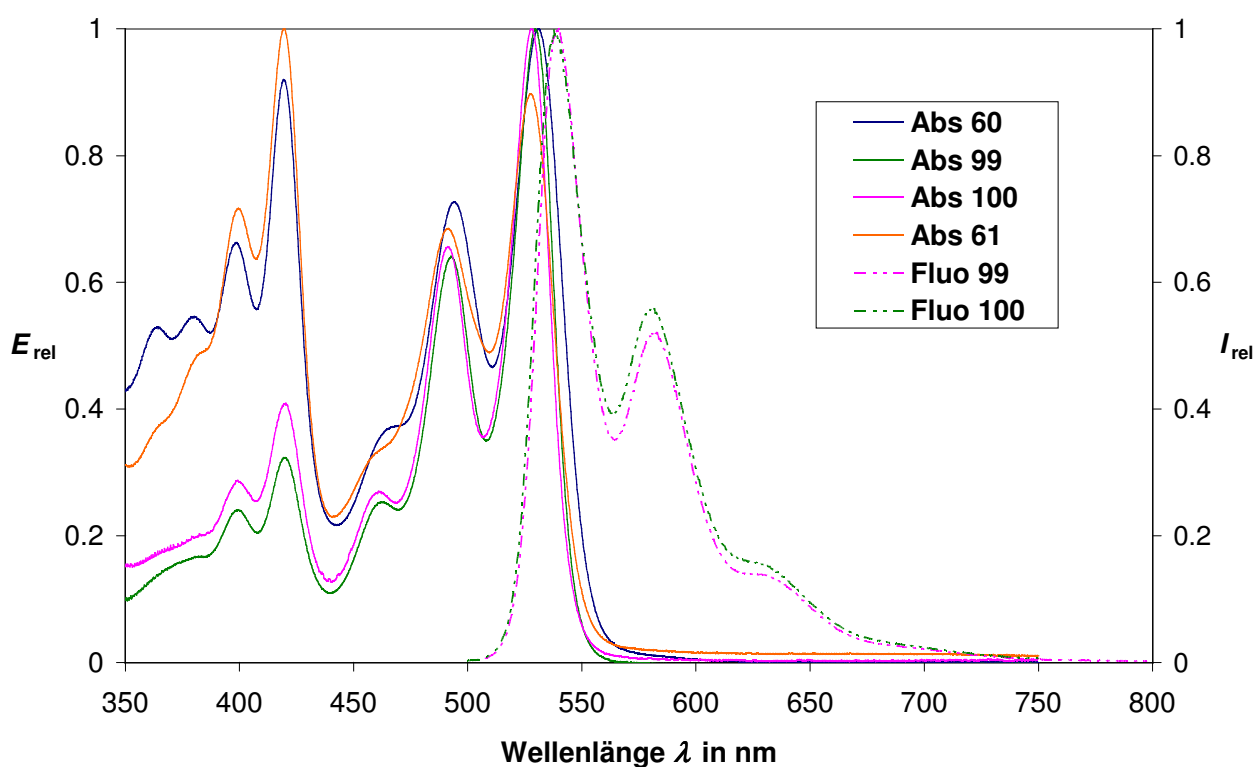


Abbildung 78: Optische Spektren der Bichromophore **99** und **100** mit entarteter Absorption, Vergleich mit den Absorptionsspektren der Edukte **60** und **61**

Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, bisher in der Literatur nicht bekannte fluoreszierende bichromophore Systeme zu erhalten, die eine entartete und damit konkurrierende Absorption aufweisen, die zu einer entarteten Fluoreszenz führt. Eine vollständige Analyse und ein vertieftes Verständnis der auftretenden Effekte bedürfen in Zukunft der Synthese von weiteren derartigen Systemen und ihrer intensiven Untersuchung.

2.7 *Verallgemeinerung der lateralen heterocyclischen Ringerweiterung mit anderen Farbstoffsystemen*

In *Kap. 2.1* konnte gezeigt werden, dass bei Umsetzung von **S-13** mit Natriumamid bei erhöhten Temperaturen von 165 °C in Benzonitril in einer einstufigen Reaktion eine Anellierung von einem oder zwei Phenylimidazolringen an den Perylengrundkörper gelingt. Diese Farbstoffe haben interessante optische Eigenschaften und können ihrerseits vielseitig substituiert werden. Im folgenden Abschnitt soll nun untersucht werden, ob eine ähnlich effiziente Synthese auch bei anderen Farbstoffsystemen möglich ist.

2.7.1 *Laterale heterocyclische Ringerweiterung von Naphthalinbisimide*

Die Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimide (in Abb. 79 ist das 1-Hexylheptylderivat **102** gezeigt) sind formal Analoga der Perylenbisimide mit einem um eine Naphthalineinheit verkürzten aromatischen System. Durch diese Verkürzung des chromophoren Systems ist die Absorption im Vergleich zu den Perylenfarbstoffen stark hypsochrom und in den nicht mehr sichtbaren Bereich verschoben. Die Naphthalinbisimide sind somit farblos. Zudem fluoreszieren sie nur äußerst schwach. Es konnte in einer Messung gegen Chininsulfat als Standard eine Fluoreszenzquantenausbeute von näherungsweise 3.5 Prozent bestimmt werden.⁹²

Eine bathochrom verschobene Absorption und damit eine Verschiebung in den sichtbaren Spektralbereich ist von großem Interesse, um den Anwendungsbereich der Naphthalinbisimide als Farbstoffklasse deutlich zu erweitern. Eine solche bathochrome Verschiebung gelingt nur unter Veränderung des chromophoren Systems. Dies konnte bereits über eine Ringverengung an einer der Imidfunktionen⁹³ oder über die Einführung von Donorgruppen in 2,6- und 2,7-Position erreicht werden.⁹⁴ Eine axiale heterocyclische Ringerweiterung um einen Imidazolring gelingt ähnlich wie bei den Perylenbisimiden durch Kondensation von Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäure (**101**) mit Ethylendiamin.⁹⁵

Naphthalinbisimide sind wichtige Verbindungen mit einem breiten Anwendungsbereich in der Materialwissenschaft oder der Supramolekularen Chemie. Diese Verbindungen weisen Eigenschaften *n-dotierter* Halbleiter auf und wurden bereits erfolgreich als aktive Schicht in

Organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) verwendet.⁹⁶ Die Naphthalinbisimide zeigen eine starke Neigung zur Ausbildung von Excimeren. Dieses Verhalten konnte bereits in der Entwicklung fluoreszierender Chemosensoren verwendet und darüber hinaus erfolgreich in die DNA interkaliert werden.⁹⁷

Als Ausgangsmaterial bei Synthese lateral heterocyclisch erweiterter Naphthalinbisimide wurde das Naphthalinbisimid **102** benötigt. Es konnte über die literaturbekannte Kondensation in DMF mit 1-Hexylheptylamin aus Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisanhydrid (**101**) in guten Ausbeuten von 80 Prozent erhalten und eindeutig charakterisiert werden.⁹⁵

Anschließend wurde **102** mit Natriumamid und Benzonitril bei Temperaturen von 165 °C umgesetzt. Es konnte so das einfach phenylimidazolsubstituierte Naphthalinbisimidderivat **103** und das zweifach phenylimidazolsubstituierte Naphthalinbisimidderivat **104** synthetisiert werden (vgl. Abb. 79).

Im Gegensatz zu der Reaktion an den Perylenbisimiden stellt bei den Naphthalinbisimiden das zweifach phenylimidazolsubstituierte Produkt **104** das Hauptprodukt dar. Bei sehr stark konzentrierter Lösung wird es fast ausschließlich gebildet. Die Erklärung für diesen Befund liegt offensichtlich in der stärkeren Desaktivierung des aromatischen Systems im Vergleich zu den Perylenbisimiden und einer erhöhten Reaktivität gegenüber einem Angriff durch nucleophile Reagenzien. Aufgrund dieser erhöhten Reaktivität spielt bei den Naphthalinbisimiden auch die Reinheit des Natriumamids auf die Produktausbeute und das Produktverhältnis eine deutlich geringere Rolle. Um bevorzugt das einfach substituierte Produkt **103** zu erhalten, konnte mit einer kürzeren Reaktionszeit von 30 min und in stärker verdünnter Lösung eine deutliche Ausbeutesteigerung bewirkt werden.

Das Naphthalinderivat **103** konnte über seinen Molekülpeak in einem hochaufgelösten Massenspektrum eindeutig identifiziert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum werden zusätzlich zu den Signalen der 1-Hexylheptylreste die Signale des Phenylsubstituenten beobachtet. Sie befinden sich bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung, wie die Signale des Phenylrings in den Perylenphenylimidazolfarbstoffen. Die beiden Protonen am Naphthalingerüst können dem verbreiterten Signal bei 8.74 ppm zugeordnet werden.

Das zweifach substituierte Derivat **104** konnte sowohl über die hochauflösende Massenspektrometrie als auch über eine Elementaranalyse belegt werden. Im IR-Spektrum erzeugen die beiden NH-Funktionen des Imidazolrings eine intensive und sehr scharfe

Schwingungsbande bei 3409 cm^{-1} . Im ^1H -NMR-Spektrum sind im Vergleich zum Edukt keine Signale des Naphthalinkerns mehr vorhanden. Es werden nur noch die Signale der beiden Phenylringe bei einer chemischen Verschiebung von 7.61 und 8.43 ppm detektiert. Das Signal der NH-Funktion ist durch Austauschprozesse so stark verbreitert, dass eine erfolgreiche Zuordnung nicht gelang. Werden zu der NMR-Probe kleinste Mengen von Trifluoressigsäure gegeben, findet zwischen dessen Proton und der NH-Funktion eine Koaleszenz statt, so dass ein leicht verbreitertes Signal bei 9.22 ppm detektiert werden konnte. Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 161.2 ppm dem Kohlenstoffatom zwischen den beiden Stickstoffatomen im Imidazolring zugeordnet werden. Es hat eine ähnliche chemische Verschiebung wie das Kohlenstoffatom zwischen den Stickstoffatomen in den Perylenphenylimidazolfarbstoffen.

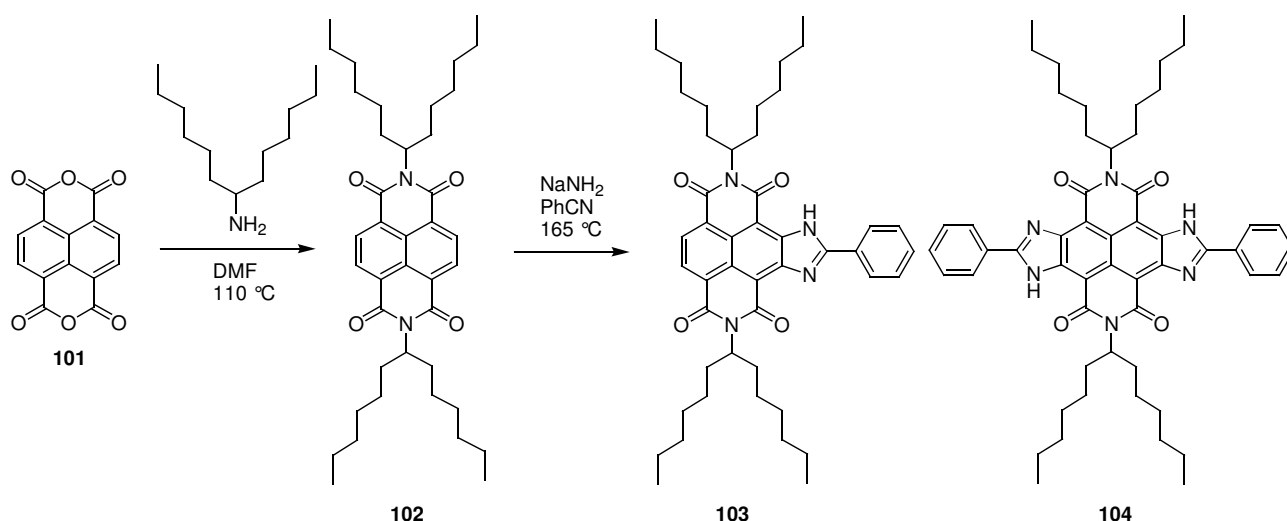


Abbildung 79: Synthese der lateral heterocyclisch ringerweiterten Naphthalinbisimidderivate **103** und **104** durch Umsetzung von **102** mit Natriumamid und Benzonitril

Die Absorptionsspektren werden durch die anellierte Phenylimidazolringe bis in den sichtbaren Spektralbereich bathochrom verschoben. Bei dem einfach substituierten Produkt **103** ist das Absorptionsmaximum um mehr als 60 nm auf 442 nm verschoben. Die Schwingungsstruktur, die bei der Eduktverbindung noch der Struktur der Perylenbisimide ähnelt, ist durch die Substitution deutlich verbreitert. Bei dem zweifach phenylimidazolsubstituierten Naphthalinbisimid **104** ist das Absorptionsmaximum im Vergleich zu **102** um 110 nm und im Vergleich zu **103** um 50 nm auf 492 nm verschoben. Der Extinktionskoeffizient beträgt bei **104** etwa $55000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dies ist ein ungefähr doppelt so hoher Wert wie ihn unsubstituierte Naphthalinbisimide zeigen.

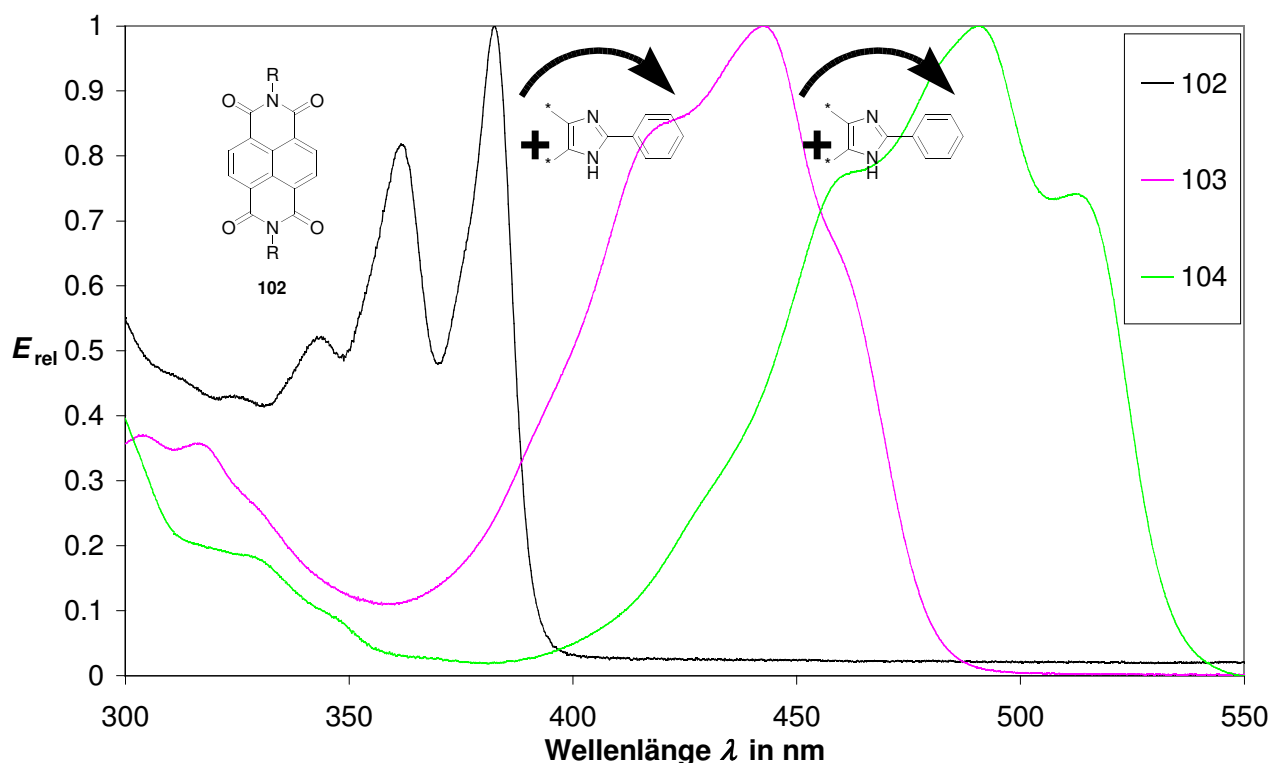


Abbildung 80: Absorptionsspektren der lateral heterocyclisch ringerweiterten Naphthalinbisimidderivate **103** und **104** und Vergleich mit dem Spektrum des Edukts **102**

Im Gegensatz zu den unsubstituierten Naphthalinbisimiden zeigen **103** und **104** in lipophilen Lösungsmittel wie Chloroform oder Toluol eine ausgeprägte Fluoreszenz. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt bei **103** näherungsweise 28 und bei **104** näherungsweise 53 Prozent.

Die Fluoreszenzquantenausbeute ist damit deutlich höher als bei fast allen literaturbekannten Naphthalinbisimidderivaten. In Verbindung mit den hohen Extinktionskoeffizienten machen diese spektralen Eigenschaften die lateral erweiterten Naphthalinbisimide äußerst interessant für technische Anwendungen oder auch für weitergehende Untersuchungen in der Grundlagenforschung.

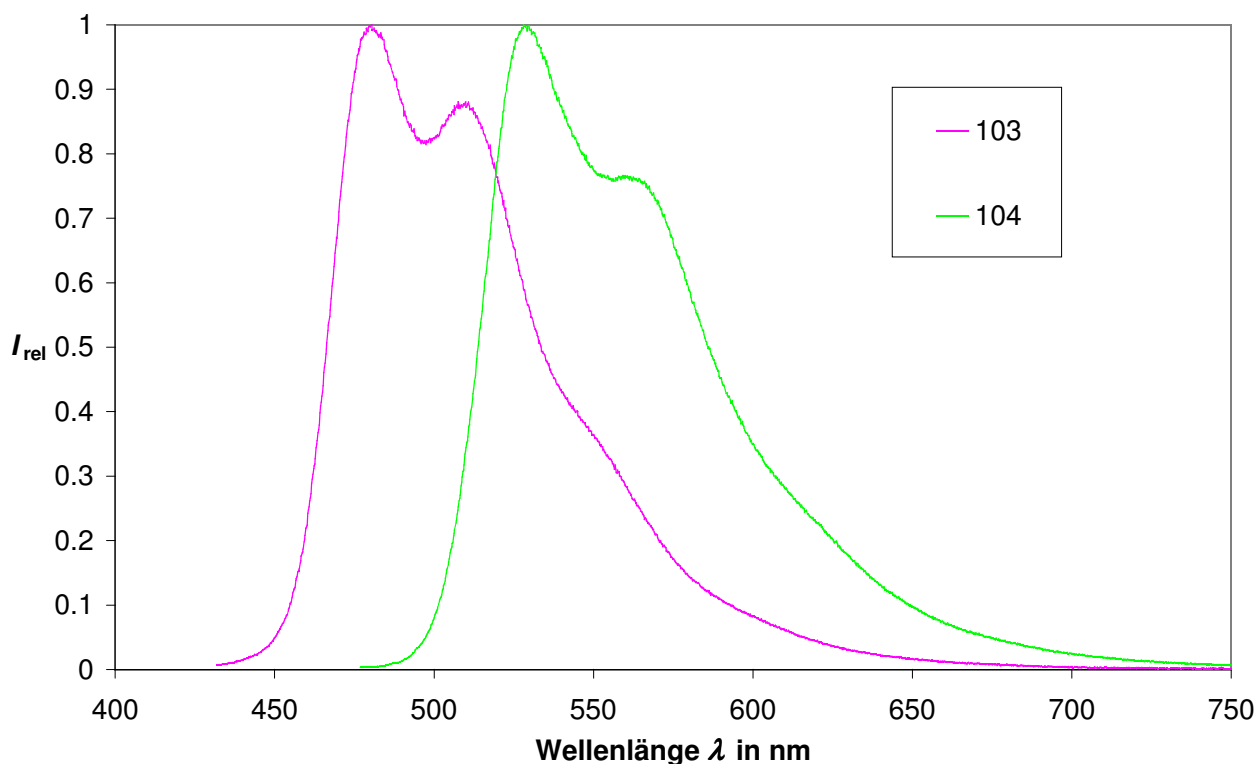


Abbildung 81: Fluoreszenzspektren der lateral heterocyclisch ringerweiterten Naphthalinbisimidderivate **103** und **104**

Mit Benzonitril als Reaktionskomponente konnte eine effiziente einstufige Synthese vorgestellt werden, bei der die Bildung der beiden Produkte **103** und **104** selektiv gesteuert werden kann. Es sollte daraufhin untersucht werden, ob die Reaktion auch mit einer ähnlich großen Bandbreite von aromatischen Nitrilen durchgeführt werden kann, wie es bei den Perylenbisimiden der Fall ist.

Durch eine Umsetzung des Naphthalinbisimids **101** mit Natriumamid und 2-Naphthonitril konnte das Naphthalinbisphenylimidazolderivat **105** erhalten werden. Im Gegensatz zu der Reaktion in Benzonitril wurde diese Reaktion in einer Schmelze aus 2-Naphthonitril durchgeführt. Die lokale Konzentration war während der Reaktion deutlich erhöht und neben Spuren des einfach substituierten Produkts wurde fast ausschließlich das doppelt substituierte Derivat **105** isoliert.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale der CH_2 -Gruppen der beiden 1-Hexylheptylreste durch den Einfluss des ausgedehnten π -Systems der beiden durch die Substitution eingeführten Naphthalinringe in drei Signalsätze aufgespalten. Das Aufspaltungsmuster und die Integralwerte der aromatischen Signale stimmen mit den beiden in 2-Position gebundenen Naphthalinringen überein. Das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 8.97 ppm kann den beiden Protonen in 1-Position zugeordnet werden. Im IR-Spektrum erzeugen die beiden NH-Funktionen eine intensive und scharfe Schwingungsbande bei 3414 cm^{-1} . Die spektroskopischen Ergebnisse konnten

zusätzlich durch hochauflösende Massenspektrometrie und eine Elementaranalyse gestützt werden. Aufgrund der lateralen Erweiterung des π -Systems um einen Phenylring ist die Absorption von **105** im Vergleich zu **104** um 10 nm bathochrom verschoben. Auch das zweifach phenylimidazolsubstituierte Naphthalinderivat **105** zeigt als Lösung in lipophilen Lösungsmitteln eine ausgeprägte Fluoreszenz, wobei die Fluoreszenzquantenausbeute näherungsweise 78 Prozent beträgt. Dies ist im Vergleich zu **104** noch einmal eine deutliche Erhöhung.

Die beiden *p*-Dimethylaminonaphthalinbisimidderivate **106** und **107** konnten nur in verhältnismäßig geringen Ausbeuten rein erhalten werden. Bei der Analyse der optischen Spektren zeigte sich, dass sie in Lösung keine Lichtechtheit aufweisen und nach kürzerer Zeit ihr optisches Verhalten ändern. Dies erklärt die verminderte Ausbeute, da bei der säulenchromatographischen Reinigung eine längere Zeitdauer in Lösung notwendig war.

Die Strukturen beider Produkte können über ihre Molekülsignale in einem hochaufgelösten Massenspektrum eindeutig identifiziert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum können die Protonen der Dimethylaminogruppe jeweils den Signalen bei 3.15 ppm zugeordnet werden. Der *p*-substituierte Aromat erzeugt bei **106** zwei Dubletts mit einer chemischen Verschiebung von 6.87 und 8.31 ppm und bei **107** zwei Dubletts mit 6.84 und 8.31 ppm.

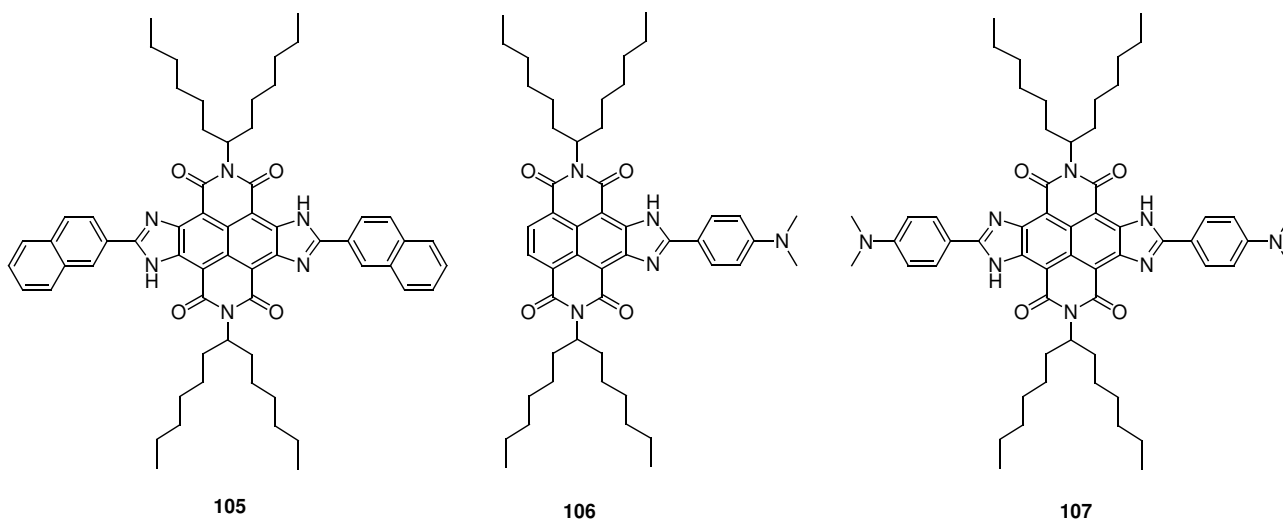


Abbildung 82: Durch Umsetzung von **102** mit Natriumamid und verschieden aromatischen Nitrilen erhaltene lateral heterocyclisch ringerverweiterte Naphthalinbisimidderivate **105**, **106** und **107**

Wie bei den anderen phenylimidazolsubstituierten Naphthalinderivate verursachen die anellierte Phenylimidazolringe eine starke bathochrome Verschiebung der Absorptionsspektren von **106** und **107**. Die Stärke dieses Effekts wird durch die in Konjugation zum chromophoren System stehende

Dimethylaminogruppe aber noch deutlich erhöht. Es werden zwei elektronische Übergänge beobachtet, die sich gegenseitig überlagern. Der kurzwellige Übergang mit der deutlichen Schwingungsstruktur stammt dabei von der Naphthalinbisimideinheit und der verbreiterte langwellige Übergang wird durch die anellierte Dimethylaminophenylimidazolgruppe hervorgerufen. Eine ähnliche Überlagerung ist auch bei den Farbstoffen **103**, **104** und **105** wahrscheinlich. Durch den bathochromen Shift erkennt man die zwei verschiedenen Absorptionsbereiche bei den Dimethylaminoderivaten deutlicher.

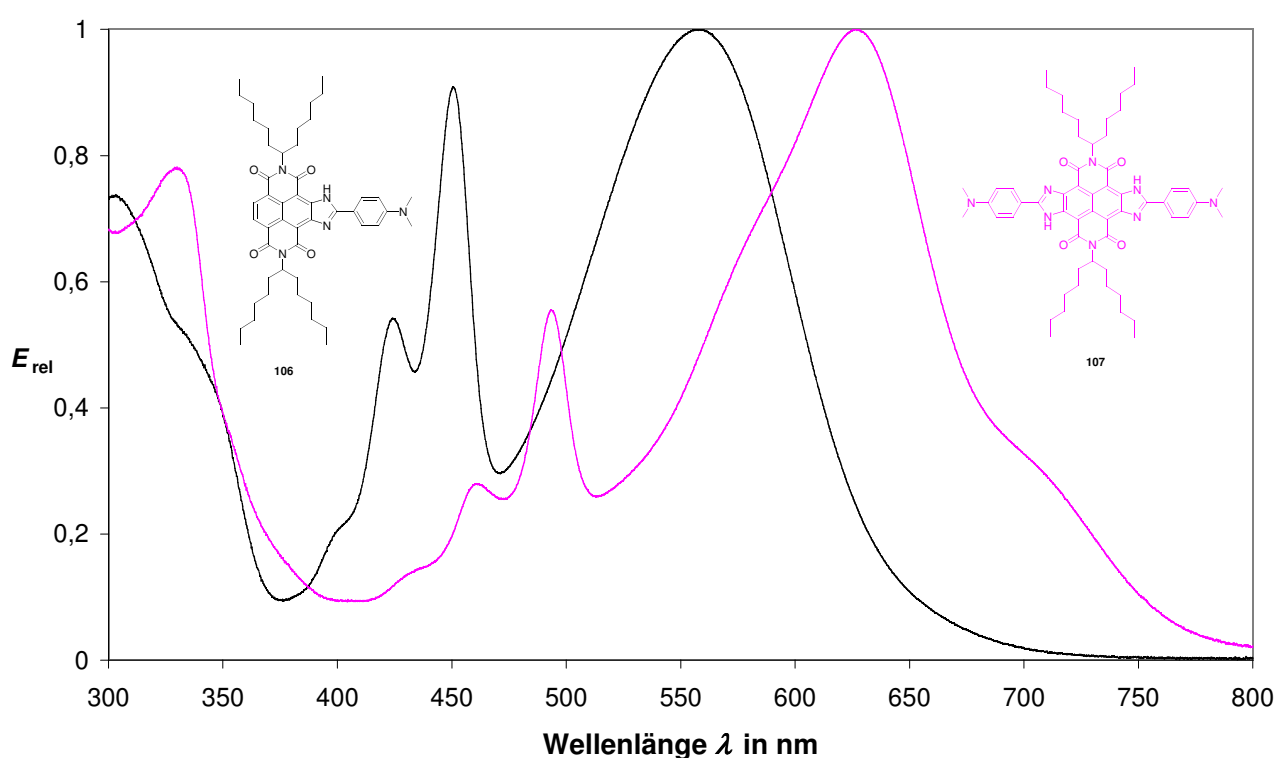


Abbildung 83: Absorptionsspektren der lateral heterocyclisch ringerweiterten Naphthalinbisimide **106** und **107**

Das Fluoreszenzspektrum und die Lage der Fluoreszenzbanden von **106** weisen eine starke Solvensabhängigkeit auf. Diese Abhängigkeit kann über die Theorie der TICT-Zustände (Twisted Intramolecular Charge Transfer) erklärt werden. In der Literatur wird davon ausgegangen, dass durch eine Verdrillung der Dimethylaminogruppe in Relation zum aromatischen Ring eine Substanz dazu fähig ist, eine duale Fluoreszenz zu emittieren.³⁸

Bei der normalen Fluoreszenz, die als sog. 1L_B -Typ mit der B^* -Fluoreszenzbande bezeichnet wird, wirkt die Dimethylaminogruppe als Donorsubstituent und kann folglich mit dem π -System des

Chromophors wechselwirken. Im Gleichgewicht dazu steht die anormale Fluoreszenz, der sog. 1L_A -Typ mit der A^* -Fluoreszenzbande. Durch eine Verdrillung werden die Dimethylaminogruppe als Donor und der elektronenarme Chromophor als Akzeptor voneinander entkoppelt und es entsteht eine Ladungstrennung. In diesem Zustand kann ein Charge Transfer zwischen dem Donororbital der Dimethylaminogruppe und dem Akzeptororbital am Chromophor stattfinden. Die dadurch erreichte Absenkung der Energie des emittierenden Orbitals hat die starke bathochrom verschobene Fluoreszenz zur Folge.

Die Lage des Gleichgewichts zwischen diesen beiden emittierenden Zuständen A^* und B^* kann über die verwendeten Lösungsmittel beeinflusst werden. Verwendet man unpolare Lösungsmittel (beispielsweise Toluol) dann ist die normale Fluoreszenz aus dem B^* -Zustand bevorzugt. In polaren Lösungsmitteln (beispielsweise Chloroform) wird der TICT-Zustand besser solvatisiert und ist energetisch bevorzugt. Das Molekül emittiert dann die langwellig verschobene Fluoreszenz aus dem A^* -Zustand. Bei stärker polaren Lösungsmitteln wird die Fluoreszenz aus dem A^* -Zustand noch weiter bathochrom verschoben.

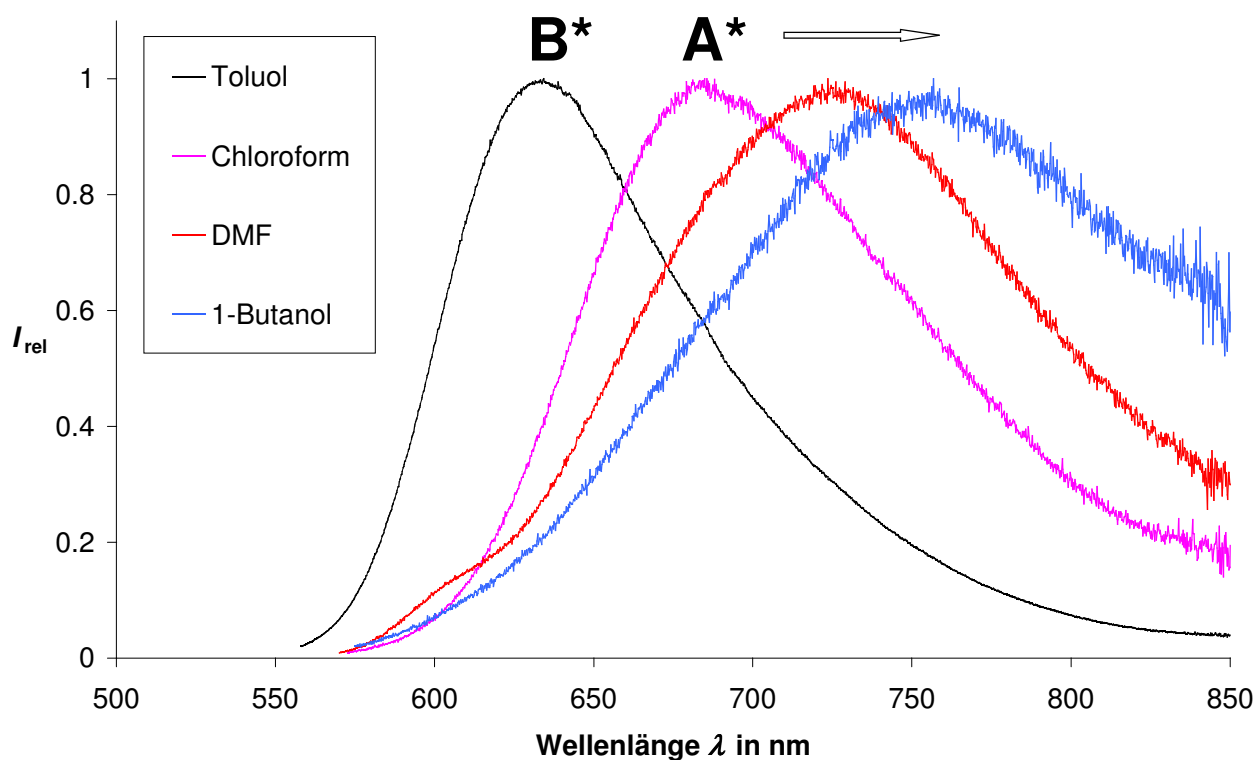


Abbildung 84: Fluoreszenz von **106** in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Auch die Fluoreszenzspektren des zweifach substituierten Produkts **107** zeigen eine starke Abhängigkeit von den verwendeten Lösungsmitteln. Wie bei **106** kann die Lage der Spektren mit dem TICT-Mechanismus erklärt werden. In Toluol wird die normale **B***-Fluoreszenzbande erhalten. In polarereren Lösungsmitteln überwiegt zunehmend die anormale **A***-Fluoreszenzbande.

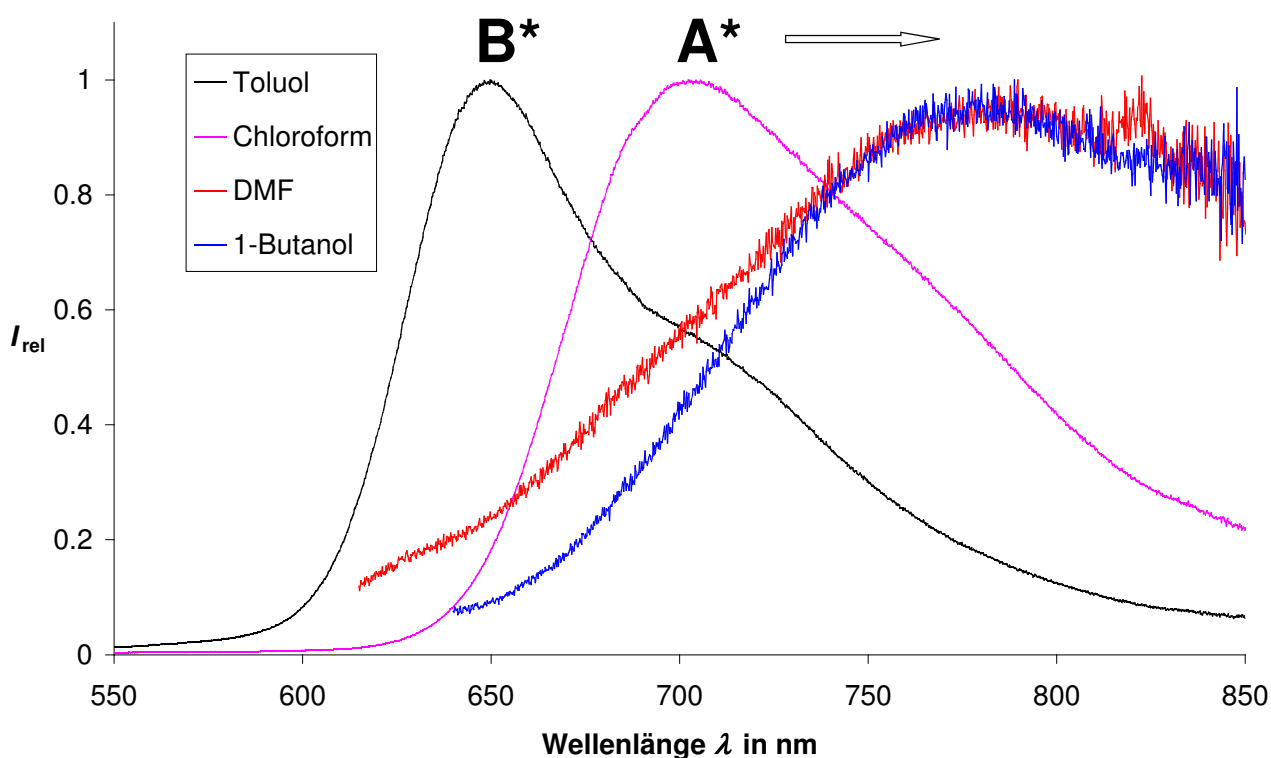


Abbildung 85: Fluoreszenz von **107** in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Die hier gezeigte Reaktion ist die erste einstufige Synthese am Strukturgerüst der Naphthalinbisimide, die unter Bildung tetrasubstituierter Derivate verläuft. Sie kann mit einer Vielzahl an aromatischen Nitrilen durchgeführt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass viele der an den Perylenbisimiden gezeigten Substitutionsreaktionen bei dieser Substanzklasse auch möglich sind.

2.7.2 Versuch der lateralen heterocyclische Ringerweiterung von weiteren desaktivierten Farbstoffsystemen

In Kap. 2.1 und Kap. 2.7.1 konnte gezeigt werden, dass sowohl mit Perylenbisimiden als auch mit Naphthalinbisimiden erfolgreich eine laterale Ringerweiterung unter Verwendung von Natriumamid und Benzonitril durchgeführt werden kann. Als gemeinsames Strukturmerkmal haben diese Farbstoffe jeweils ein über Sechsringimidfunktionen desaktiviertes π -System.

Im folgenden Teil dieser Arbeit sollte die Umsetzung von Natriumamid und Benzonitril mit weiteren Farbstoffsystemen untersucht werden, bei denen die Sechsringimidfunktionen durch andere desaktivierende Gruppen ersetzt oder ergänzt werden.

Bei dem Monoimiderivat **53** ist eine der Imidfunktionen durch eine Anhydridfunktion ersetzt. Eine direkte Bildung des lateral erweiterten Phenylimidazolfarbstoff **54** aus dem Monoimiderivat **53** wäre wünschenswert, da **53** über eine standardisierte Reaktionsvorschrift in guten Ausbeuten zugänglich ist.⁵⁵ Es erfolgte deshalb die Umsetzung von **53** mit Natriumamid und Benzonitril bei einer Reaktionstemperatur von 165 °C. Eine Analyse des Reaktionsgemischs nach einer Reaktionsdauer von 4 Stunden zeigte, dass kein Edukt mehr in der Reaktionsmischung vorhanden war. Es konnte keine Bildung von **54** belegt werden. Stattdessen wird eine bräunliche und nicht eluierbare Substanz beobachtet. Wahrscheinlich kommt es unter den harschen Reaktionsbedingungen zu einer Öffnung des Anhydridrings und Bildung verschiedener Zerfallsprodukte.

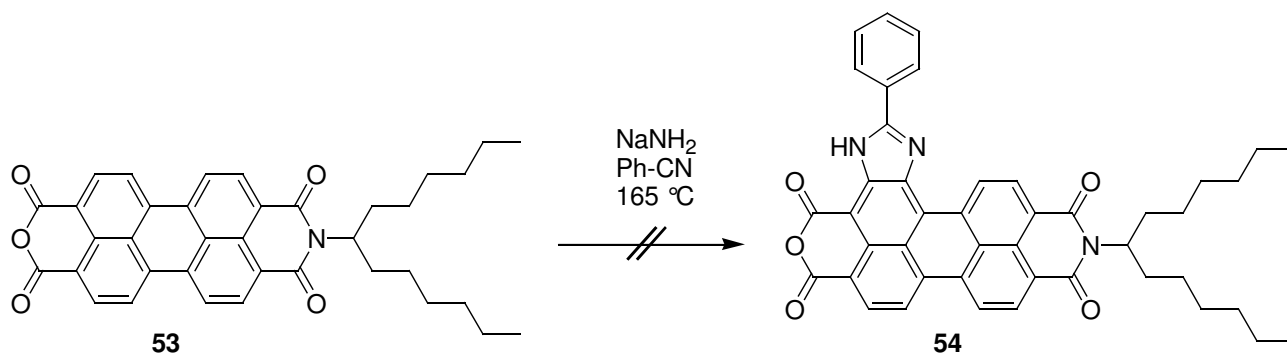


Abbildung 86: Versuch der lateralen Ringerweiterung von **53** durch Umsetzung mit Natriumamid und Benzonitril

Laut Literatur²⁰ kann das Perylentrisimid **108** in einer Kondensationsreaktion von **57** mit Anilin,

N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und katalytischen Mengen Trifluoressigsäure synthetisiert werden. Im Gegensatz zu dem Perylenbisimid **S-13** mit zwei Imidfunktionen ist das aromatische System von **108** durch die dritte Imidfunktion elektronenärmer und sollte bereitwillig in einer Reaktion mit Natriumamid und Benzonitril reagieren. Anstelle der geplanten Reaktion fand eine Verseifung der in einen Fünfring eingebundenen und folglich weniger stabilen Imidfunktion statt und es konnte ausschließlich die Bildung von **57** und Spuren des nicht umgesetzten Trisimids **108** beobachtet werden. Auch ein lateral phenylimidazolsubstituiertes Perylenanhydrid, das dem in *Kap. 2.4.1* synthetisierten Farbstoff **60** entspricht, konnte nicht identifiziert werden.

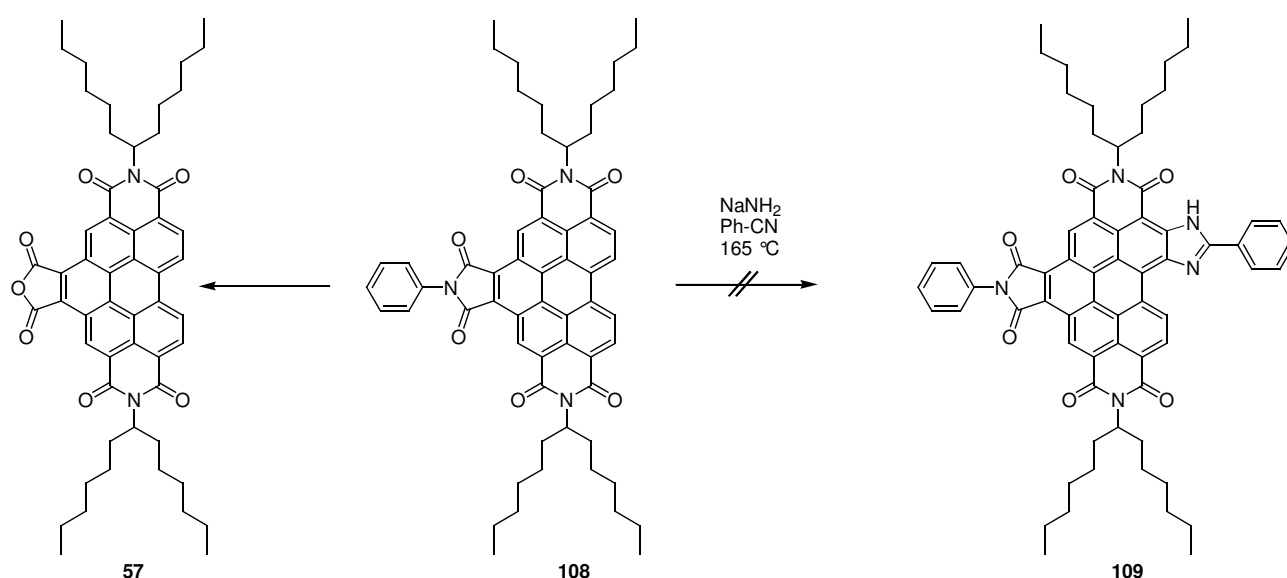


Abbildung 87: Versuch der lateralen Ringerweiterung von **108** durch Umsetzung mit Natriumamid und Benzonitril

Über eine Kondensationsreaktion von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäurebisanhydrid (**110**) und 1-Hexylheptylamin in Imidazol ist das Biphenylbisimid **111** zugänglich. Die Struktur von **111** konnte eindeutig über ein hochaufgelöstes Massenspektrum und über die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert werden. Durch die beiden Imidfunktion ist die aromatische Struktur von **111** derart elektronenarm, dass von einer guten Reaktivität gegenüber einem nucleophilen Angriff mit Natriumamid ausgegangen werden konnte. Dementsprechend wurde **111** mit Natriumamid und Benzonitril bei 165°C zur Reaktion gebracht. Durch die erwartete Erweiterung um einen oder zwei Phenylimidazolsubstituenten sollten die Produkte **112** und **113** bathochrom verschobene optische Spektren aufweisen. Es ist demnach möglich anhand dieser Eigenschaft eine Entscheidung über die Produktbildung zu treffen. Die Analyse der Reaktionsgemische erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie. Auf dem DC war eine große Anzahl verschiedener

Reaktionsprodukte identifizierbar. Die Hauptproduktfraktionen waren farblos und zeigten eine blaue Fluoreszenz. Sie entsprachen damit den Eigenschaften des Biphenyldukts. Eine bathochrom fluoreszierende Substanz, die auf die Bildung des gewünschten Produkts hindeutet, konnte nicht beobachtet werden.

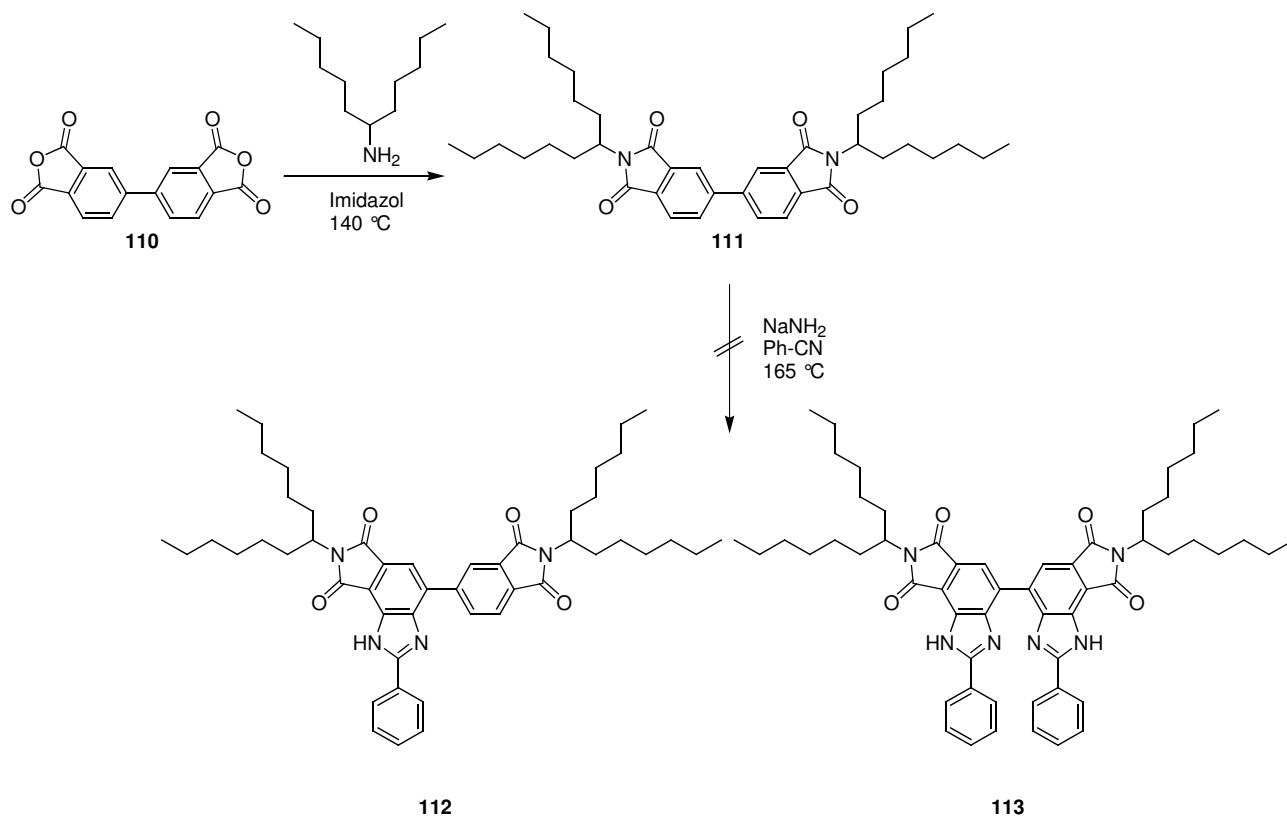


Abbildung 88: Versuch der lateralen Ringerweiterung von **111** durch Umsetzung mit Natriumamid und Benzonitril

Das kommerziell erhältliche Terephthalonitril (**114**) enthält zwei elektronenziehende Nitrilfunktionen in *para*-Position des aromatischen Systems. Ähnlich wie Dinitroverbindungen sollte es bereitwillig in einer nucleophilen aromatischen Reaktion reagieren. Es wurde deshalb mit Natriumamid und Benzonitril bei 165 °C umgesetzt. Nach dem Abdestillieren des nicht verbrauchten Benzonitril wurde eine massenspektrometrische Analyse des Produktgemischs durchgeführt. In dieser konnte weder durch die EI- noch durch die ESI-Methode eine Produktbildung von **115** oder **116** nachgewiesen werden.

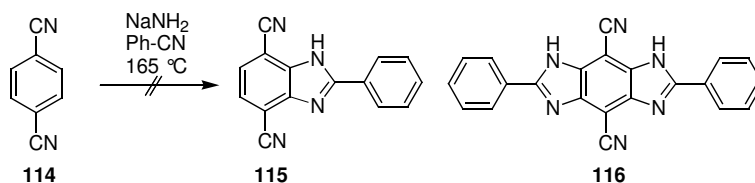


Abbildung 89: Versuch der lateralen Ringerweiterung von Terephthalonitril (**114**) durch Umsetzung mit Natriumamid und Benzonitril

In den hier vorgestellten Untersuchungen der lateralen Ringerweiterung an verschiedenen elektronenarmen aromatischen Farbstoffsystemen konnte gezeigt werden, dass eine einfache Übertragung der Reaktionsbedingungen aus *Kap. 2.1* bei der Umsetzung der Perylenbisimide und *Kap. 2.7.1* bei der Umsetzung von Naphthalinbisimiden auf diese Farbstoffsysteme nicht gelang. Die Stabilität der Sechsringimide gegenüber den hohen Reaktionstemperaturen und die gleichzeitige Desaktivierung des aromatischen Systems scheinen entscheidende Variablen für eine erfolgreiche Produktbildung zu sein.

2.8 *Darstellung alkinylverbrückter Perylenmonoimidbichromophore und Untersuchung deren optischen Verhaltens*

1995 gelang unserer Gruppe erstmals die Synthese löslicher Fluoreszenzfarbstoffe auf Basis der Perylen-3,4-dicarbonsäureimide.⁹⁸ Hierfür wurde Perylenbisanhydrid (**1**) mit primären Aminen in Anwesenheit von Wasser, Zinkacetat und eines stickstoffhaltigen Heterocyclus als Base, z.B. Imidazol, unter Druck bei einer Temperatur von 150-350 °C umgesetzt. Auf diese Weise wurden Perylenfarbstoffe mit aliphatischen, carbocyclischen oder heterocyclischen Substituenten zugänglich. Ein anderer und in dieser Arbeit auch verwendeter Syntheseweg basiert auf der Decarboxylierung des einseitig verseiften Perylenmonoimidmonoanhydrids **MIMA** mittels elementarem Kupfer.^{54,99} Die Reaktion verläuft, wie von *F. Süßmeier*¹⁰⁰ gezeigt wurde, schrittweise zuerst unter einer Monodefunktionalisierung zur Carbonsäure, bevor bei einer ausreichend langen Reaktionsdauer auch diese Funktionalität entfernt wird. Diese Art der Synthese erweist sich besonders für aliphatische Reste als die effizientere Methode, da man insgesamt zu höheren Ausbeuten gelangt.

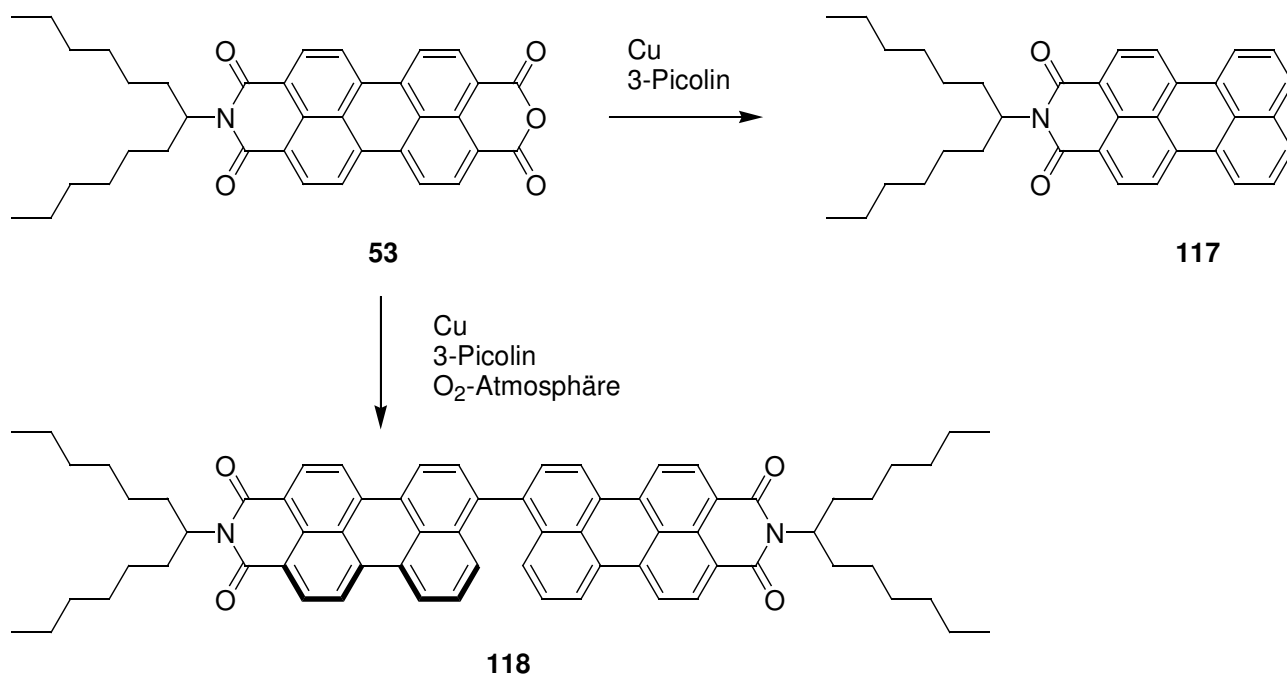


Abbildung 90: Synthese von *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**117**) und 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**118**)

Die Fluoreszenzfarbstoffe auf Basis der Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden zeichnen sich durch eine noch größere Lichtechtheit als die ebenfalls äußerst photostabilen Perylenbisimide aus. Sie sind deshalb die bisher stabilsten bekannten Perylenfarbstoffe und im Vergleich zu den Perylenbisimiden mit äquivalentem Rest bleichen sie um den Faktor 20 langsamer aus.

Sie haben verhältnismäßig schmale und nahezu rechteckige Fluoreszenz- und Absorptionsbanden, was zu brillanten Farbtönen und einer großen Farbstärke führt. Im Allgemeinen ist auch die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln im Vergleich zu den Perylenbisimide mit identischem Rest etwas besser.

Wird die Reaktion in Anwesenheit von Sauerstoff und in konzentrierter Lösung durchgeführt, tritt in deutlich größerer Menge ein C-C-gebundenes Kupplungsprodukt **118** auf. Der Bichromophor **118** weist im Vergleich zu der monochromophoren Perylenmonoimidspezies einige spektroskopische Charakteristika auf. Der Extinktionskoeffizient von **118** beträgt fast $100000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und ist damit etwa dreimal größer als der Absorptionskoeffizient von **117**. Diese Erhöhung kann über einen konstruktiven Excitoneneffekt erklärt werden. Durch eine sterische Abstoßung der *peri*-H-Atome richten sich die Ebenen der beiden Chromophoreinheiten in einem Winkel von ungefähr 62° aus. Der Bichromophor **118** zeigt neben der erhöhten Absorption auch eine strahlend rote Fluoreszenz. Die Fluoreszenzquantenausbeute bleibt durch den Excitoneneffekt unbeeinflusst hoch und beträgt näherungsweise 80 Prozent.¹⁰¹

Es sollte im Folgenden untersucht werden, ob durch eine Vergrößerung des Abstands zwischen den beiden Chromophoren die optischen Eigenschaften beeinflusst werden. Als Spacer wird hierfür eine starre Einheit benötigt. Ähnlich wie bei den orthogonalen Bichromophoren auf Basis der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe wurde diese über die Einführung von Alkinbrücken erreicht.

Die Ausgangsverbindung **117** wurde im Rahmen dieser Arbeit nach der in Abbildung 90 gezeigten Syntheseroute hergestellt und konnte vollständig charakterisiert werden.

Die anschließende Bromierungsreaktion wurde entsprechend *L. Feiler*¹⁵ mit elementarem Brom in Chlorbenzol durchgeführt. Die Reaktion verläuft nach einem rein ionischen Mechanismus und führt bei entsprechender Reaktionsdauer neben mehrfach bromierten Derivaten zu **119** als Hauptprodukt. Die erfolgreiche Bromierung kann über die Identifizierung des Molekülsignals in einem hochaufgelösten Massenspektrum belegt werden. Es wird zudem die typische Isotopenmuster des Bromsubstituenten beobachtet. Das Aufspaltungsmuster im ^1H -NMR-Spektrum stimmt mit einer

Substitution im 9-Position überein. Diese Regiospezifität stimmt mit den Ergebnissen einer HMO-Rechnung¹⁰² überein, die gezeigt hat, dass in 9-Position eine besonders große Ladungsdichte vorherrscht.

Das Bromperyleneimonoimiddesivat **119** wird mit katalytischen Mengen an $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und CuI und Trimethylsilylacetylen umgesetzt und es wird das geschützte Perylenmonoimid **120** erhalten. Im Gegensatz zu der unter ähnlichen Bedingungen durchgeführten Reaktion an den Phenylimidazolfarbstoff kann bei der Synthese von **120** das Trimethylsilylacetylen nahezu äquimolar eingesetzt werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum können die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 0.36 ppm den Protonen der Trimethylsilylgruppe zugeordnet werden. Das Aufspaltungsmuster der Perylenprotonen ist vergleichbar zu dem des bromierten Edukts **119** und entspricht damit einem *peri*-substituierten Perylenmonoimiddesivat. Die Kohlenstoffatome der Alkinfunktion erzeugen im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von 102.8 und 103.3 ppm. In einem hochauflösten Massenspektrum konnte der Molekülpeak eindeutig identifiziert werden. Es konnten keine Signale des bromierten Edukts registriert werden. Durch die Verlängerung des π -Systems um die Alkineinheit wird das Absorptionsspektrum bathochrom verschoben, für die längstwellige Absorptionsbande beträgt die Verschiebung 12 nm.

Die Entfernung der Trimethylsilylgruppe und die daraus resultierende Entschützung des Alkins erfolgt mit Tetrabutylammoniumfluorid unter Bildung von **121**.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **121** ist das Signal des endständigen Protons in der Alkinfunktion bei einer chemischen Verschiebung von 3.62 ppm vorhanden. Die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 81.5 bzw. 85.1 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum können den Kohlenstoffatomen der Alkinfunktion zugeordnet werden. Im Vergleich zu der Lage der Signale in dem geschützten Edukt **120** sind sie deutlich hochfeldverschoben. Im IR-Spektrum erzeugt die C-H-Valenzschwingung der Alkinfunktion eine intensive Bande bei 3308 cm^{-1} . Zusätzlich zu diesen spektroskopischen Daten konnte die Struktur des Perylenmonoimidalkin **121** auch eindeutig über den Molekülpeak in der hochauflösenden Massenspektroskopie belegt werden.

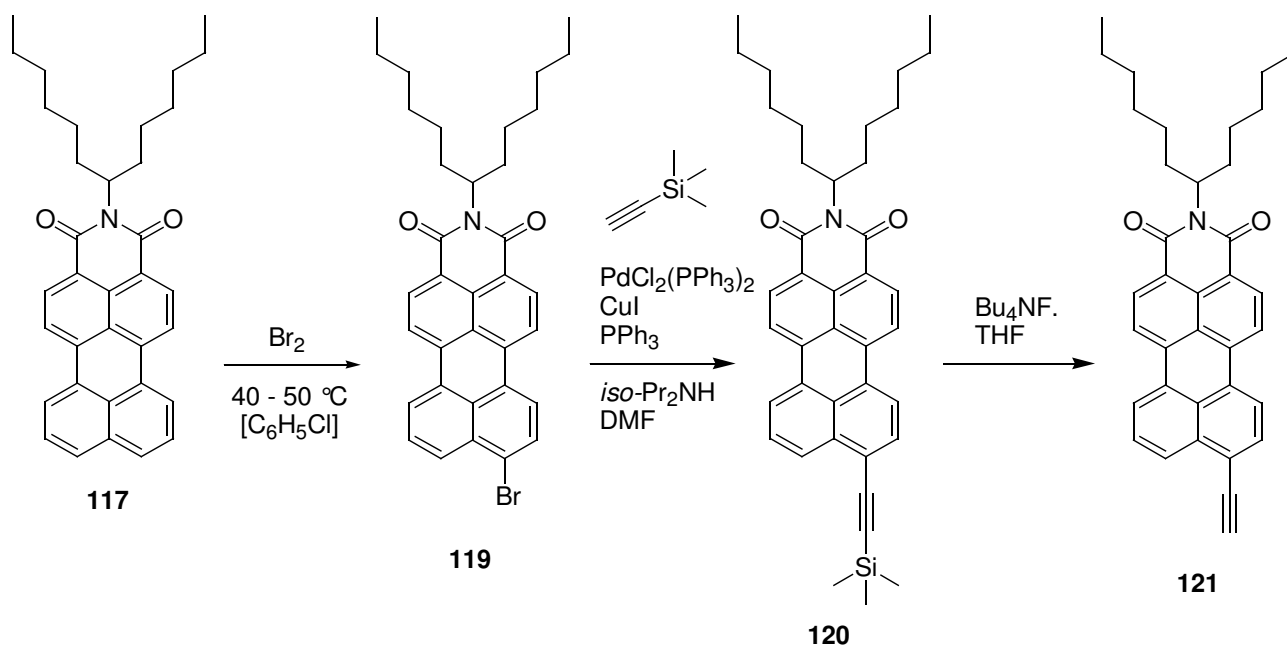


Abbildung 91: Synthese von 9-(Ethynyl)-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**121**)

Das alkinverbrückte bichromophore System **123** wird über die Umsetzung von **121** mit dem Iodperylene monoimidderivat **122** in einer *Sonogashira-Reaktion* mit katalytischen Mengen $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und CuI erhalten. Das dabei eingesetzte iodierte Monoimidderivat **122** wurde nach einer Literaturvorschrift⁸⁹ über eine säurekatalysierte Iodierungsreaktion mit elementarem Iod und Periodsäure synthetisiert und konnte vollständig charakterisiert werden.

Bei Verwendung des Bromperylene monoimidderivats **119** als Kupplungskomponente in einer *Sonogashira-Reaktion* wurden aufgrund der geringeren Reaktivität deutlich kleinere Ausbeuten erhalten. Die geringere Reaktivität machte zudem längere Reaktionszeiten und höhere Reaktionstemperaturen nötig. Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde als Nebenprodukt die Bildung des Homokupplungsprodukts von **119** im Sinne einer *Ullmann-Reaktion* beobachtet. Dieses hat einen nahezu identischen R_f -Wert wie **123** und es wurde ein nur schwer trennbares Produktgemisch erhalten.

Die Struktur des Bichromophors **123** konnte in einem hochaufgelösten Massenspektrum über den Molekülpeak und eine Elementaranalyse eindeutig identifiziert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum wird das typische Aufspaltungsmuster der Signale der Perylenprotonen eines *peri*-substituierten Perylenmonoimidderivats beobachtet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erzeugen die Kohlenstoffatome der Alkinfunktion aufgrund der symmetrischen Substitution mit zwei identischen Perylenmonoimidfragmenten ein intensives Signal bei einer chemischen Verschiebung von

95.6 ppm.

Das bichromophore System **124** wird über eine *Glaser-Reaktion* von **121** mit katalytischen Mengen $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und CuI in einem Gemisch aus THF und Triethylamin erhalten. Es wurde wie bei den in *Kap. 2.6.2.3* besprochenen Synthesen ebenfalls eine Übersichtung mit einer Sauerstoffatmosphäre benötigt. Die Reaktion konnte unter diesen Bedingungen bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Struktur des Bichromophors **124** konnte in einem Massenspektrum über den Molekülpeak eindeutig identifiziert werden. Es wurde keine Signale des Edukts detektiert. Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Signal des endständigen Protons der Alkinfunktion nicht mehr vorhanden. Auch hier kann das typische Aufspaltungsmuster der Signale der Perylenprotonen eines *peri*-substituierten Perylenmonoimidderivats beobachtet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum können die in Konjugation stehenden und symmetrisch substituierten Signale der Alkinkohlenstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von 81.7 und 82.7 beobachtet werden. Im IR-Spektrum erzeugt die C-C-Valenzschwingung der Alkinkohlenstoffatome zwei intensive Signale bei 2362 und 2336 cm^{-1} .

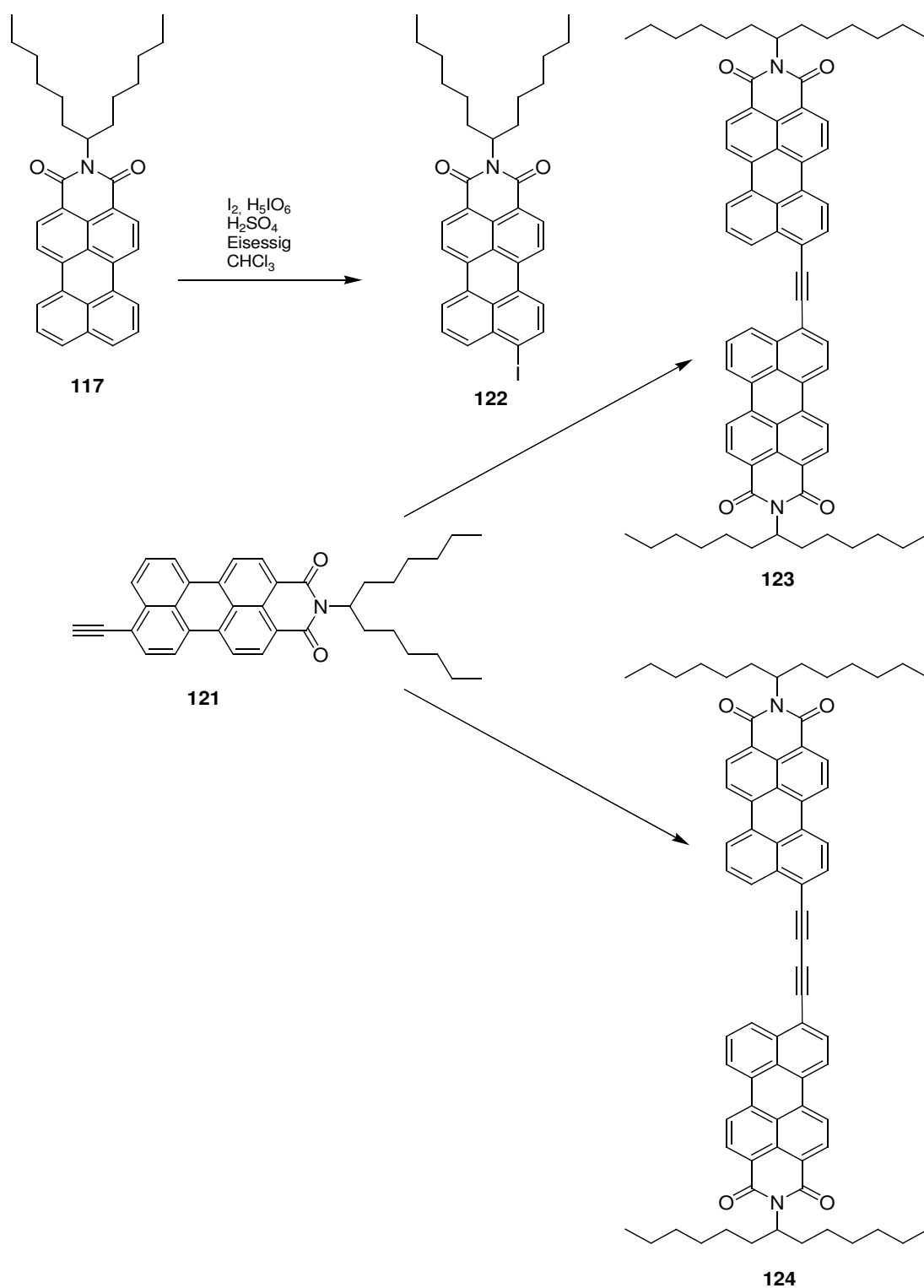


Abbildung 92: Synthese der alkynylverbrückten Perylenmonoimidbichromophore **123** und **124**

Die beiden alkynylverbrückten Bichromophore **123** und **124** zeigen im Vergleich zum monochromophoren Perylenmonoimid stark erhöhte Extinktionskoeffizienten.

Die Ursache für diese Erhöhung ist wie bei dem direkt C-C-verknüpften Perylenmonoimidbichromophor **118** ein konstruktiver Excitoneneffekt. Aufgrund der Erweiterung des π -Systems um den Alkinspacer wird bei beiden Bichromophoren das Absorptionsspektrum bathochrom verschoben.

Zusätzlich haben die beiden Bichromophore **123** und **124** aufgrund ihrer Alkinspacer im Vergleich zu **118** eine größere effektive Oszillatorlänge. Dies äußert sich in einem zusätzlichen konstruktiven Excitoneneffekt und einer Erhöhung der Extinktionskoeffizienten um etwa $10000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

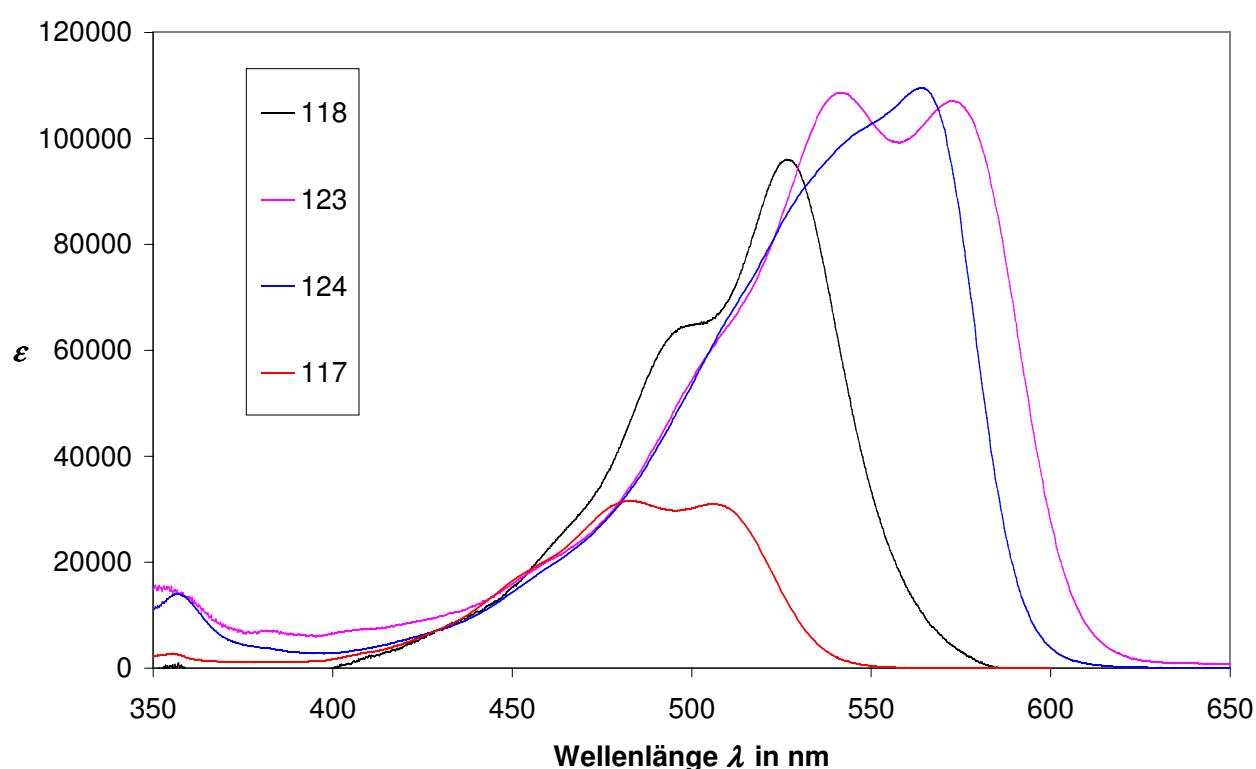


Abbildung 93: Absorptionsspektren der Perylenmonoimidchromophore **118**, **123** und **124** und Vergleich zu **117**

Die beiden alkynylverbrückten Bichromophore **123** und **124** zeigen eine ausgeprägte Fluoreszenz. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt für **123** näherungsweise 50 Prozent und für **124** näherungsweise 46 Prozent. Im Vergleich zu dem direkt C-C-verknüpften Perylenmonoimidbichromophor ist die Fluoreszenzquantenausbeute deutlich geringer. Eine Erklärung hierfür ist eine Elektronenübertragung aus dem elektronenreichen Alkinspacer auf das elektronenärmere Perylensystem über einen SET-Prozess.

2.9 Synthese und Charakterisierung hydroxylierter Perylenmonoimid-spezies und deren Derivate

In unserer Arbeitsgruppe konnte in vergangenen Arbeiten gezeigt werden, dass eine direkte Hydroxylierung am aromatischen Kern von Perylenbisimiden mit Natriummethylat in dem dipolar-aprotischen Lösungsmittel DMSO möglich ist.¹⁹ Der Ausgang dieser Reaktion ist überraschend, da eine Einführung eines Methoxysubstituenten naheliegend ist. Die Reaktion verläuft unter einem, der Tschitschibabin-Reaktion ähnlichen, Mechanismus zum monohydroxylierten Produkt. Diese Bildung ist selektiv, da mit der OH-Funktion ein Elektronendonator eingeführt wird. Der für eine erneuten Angriff des Methanolatanions notwendige Elektronenzug am aromatischen System besteht nicht mehr.

Es wurde nun versucht, diese Reaktionsmethodik auch auf *N*-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (**117**) zu übertragen.

In Anlehnung an die Ergebnisse bei den Perylenbisimiden wurde **117** mit Natriummethylat in DMSO bei 165 °C umgesetzt. Es zeigte sich, dass durch den verminderten Elektronenzug aufgrund einer fehlenden Imidgruppe eine deutlich längere Reaktionsdauer von 24 Stunden benötigt wird. Bei der Reaktion fungiert DMSO neben der Rolle als Lösungsmittel zusätzlich als Oxidationsmittel bei der notwendigen Rearomatisierung. Diese Oxidationswirkung wird durch die Bildung von Dimethylsulfid als Reaktionsprodukt und dessen intensiven Geruch bestätigt. Für eine erfolgreiche Reaktion bedarf es einer Reaktionsführung in Anwesenheit von Luft, was im Einklang zu bekannten Oxidationen von Kohlenwasserstoffen durch DMSO unter Zusatz starker Basen an Luft steht.¹⁰³

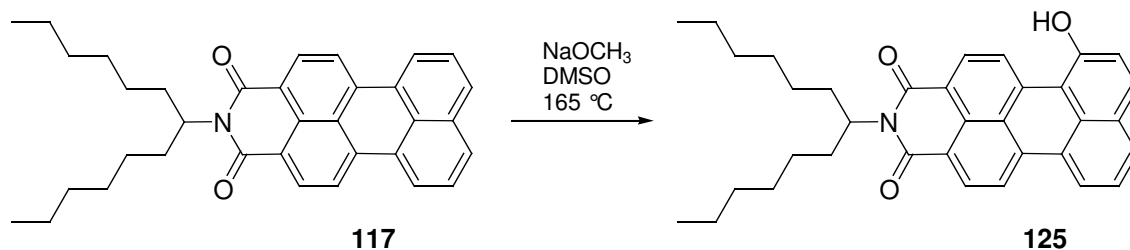


Abbildung 94: Synthese von 7-Hydroxy-*N*-(1-hexylheptyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (**125**)

Aufgrund einer hohen Aggregationstendenz von **125** gelingt keine Analyse mittels NMR-Spektroskopie. Die Position der Hydroxylgruppe konnte indirekt über die anschließende Umsetzung

zum Allylether und dessen spektroskopischer Auswertung bestimmt werden. Die erfolgreiche Bildung und die Struktur von **125** wird über ein hochaufgelöstes Massenspektrum bestätigt.

In Abbildung 95 sind die Absorptions- und Emissionsspektren von **125** gezeigt. Man beobachtet im Vergleich zu **117** eine breite, nicht aufgespaltete Absorptionsbande mit einer bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima auf 506 und 578 nm und einen für Perylenfarbstoffe erstaunlich großen Stokes-Shift von 72 nm. *L. Feiler* konnte für 1,6-Dinitroperyleneimide mittels Röntgen-Kristallstrukturanalyse zeigen, dass sich die Nitrosubstituenten aus der Perylenebene herausdrehen und der Chromophor um 17.5° bezüglich der bei Naphthalineinheiten verbogen wird.¹⁰² Ein ähnliches Verhalten wird bei **125** aufgrund der in 7-Position substituierten Hydroxylgruppe ebenfalls erwartet.

Im angeregten Zustand ist die Drehung der Hydroxylgruppe in die Perylenkernebene begünstigt und es resultiert der große beobachtete Stokes-Shift. Durch Zugabe von DBU als Base kann die Hydroxylgruppe vollständig deprotoniert werden und man erhält eine starke bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima auf 646 nm und 674 nm. In der deprotonierten Form wird der Substituent aufgrund der verbesserten Mesomeriestabilisierung nicht mehr aus der Ebene gedreht und der Stokes-Shift verkleinert sich auf einen Wert von 28 nm.

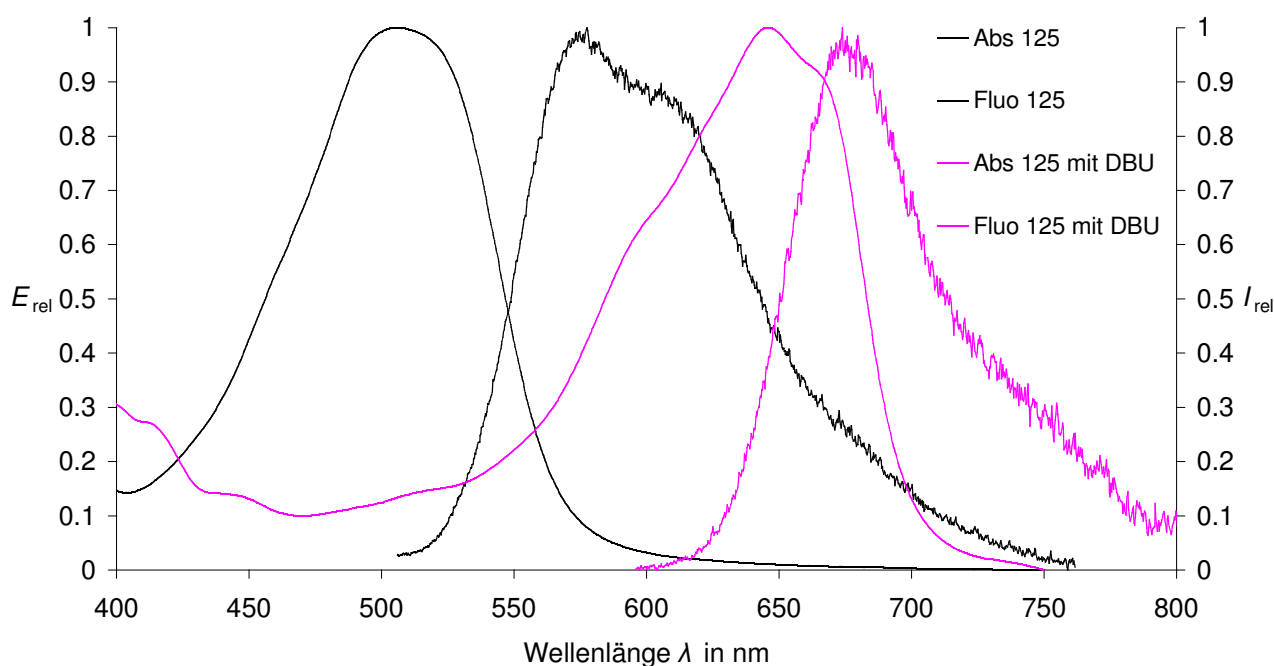


Abbildung 95: Absorptions- und Emissionsspektren von 7-Hydroxy-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimide (**125**) und der durch Zugabe von DBU erhaltenen deprotonierten Form

In quantenchemischen Rechnungen konnte für das hydroxylierte Perylenbisimid gezeigt werden, dass es während der optischen Anregung eine Ladungsverschiebung, ausgehend von der Hydroxylgruppe, in den aromatischen Kern gibt. Dies entspricht einer Erhöhung der Acidität der Hydroxyl-Funktion. Mit einer entsprechend schwachen Base ist es möglich, die Moleküle im Grundzustand in unveränderter Form zu belassen und die Moleküle im angeregten Zustand selektiv zu deprotonieren. Durch die Erhöhung der Acidität wird ein Kreisprozess mit einer Energieverschiebung im Sinne eines ESPT-Mechanismus (ESPT = Excited State Intermolecular Proton Transfer) analog der Theorien von *Förster* und *Weller* durchlaufen.^{104,105,106,107}

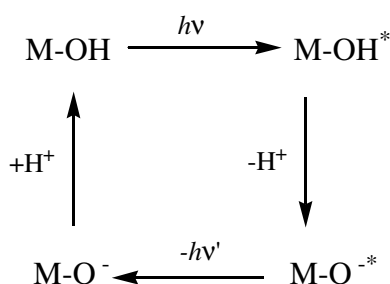


Abbildung 96: Schematische Darstellung des Protonentransfers nach Förster und Weller; M-OH und M-O⁻ sind die Moleküle im Grundzustand, die Moleküle im angeregten Zustand sind mit * gekennzeichnet

Es wurde nun untersucht, ob dieser Sachverhalt auch bei **125** festgestellt werden kann. Es wurden Absorptions- und Fluoreszenzmessungen mit einem Gemisch aus Chloroform und der entsprechenden Base in einem Verhältnis von 3:1 durchgeführt. Die Abschätzung der Basizität erfolgte über den pK_a -Wert¹⁰⁸ der Basen in wässriger Lösung, da die Basizität in Chloroform nur bei wenigen der organischen Basen verfügbar war. Es zeigte sich, dass durch den verminderten Elektronenzug im Vergleich zu den Perylenbisimiden stärkere Basen benötigt werden. Ein ESPT-Mechanismus konnte unter Verwendung von 2,4,6-Trimethylpyridin (2,4,6-Collidin) ($pK_a=7.43$) beobachtet werden. Bis auf eine geringe Abweichung durch Solvatochromie-Effekte entspricht das Absorptionsspektrum dem oben gezeigten der protonierten Form. Deren Fluoreszenz ist dagegen nahezu vollständig unterdrückt und es wird nur die Fluoreszenz des Anions beobachtet. Der Stokes-Shift wird erheblich auf 155 nm ($\Delta \tilde{\nu}=4363 \text{ cm}^{-1}$) erhöht. Farbstoffe mit einem derart großen Stokes-Shift sind interessant in der Anwendung in Farbstofflasern, da so eine störende Reabsorption des Fluoreszenzlichts vermieden werden kann und ein effizienterer Betrieb gewährleistet ist. Das Fluoreszenzanregungsspektrum ist nahezu identisch mit dem Absorptionsspektrum und beweist

den angenommenen Mechanismus.

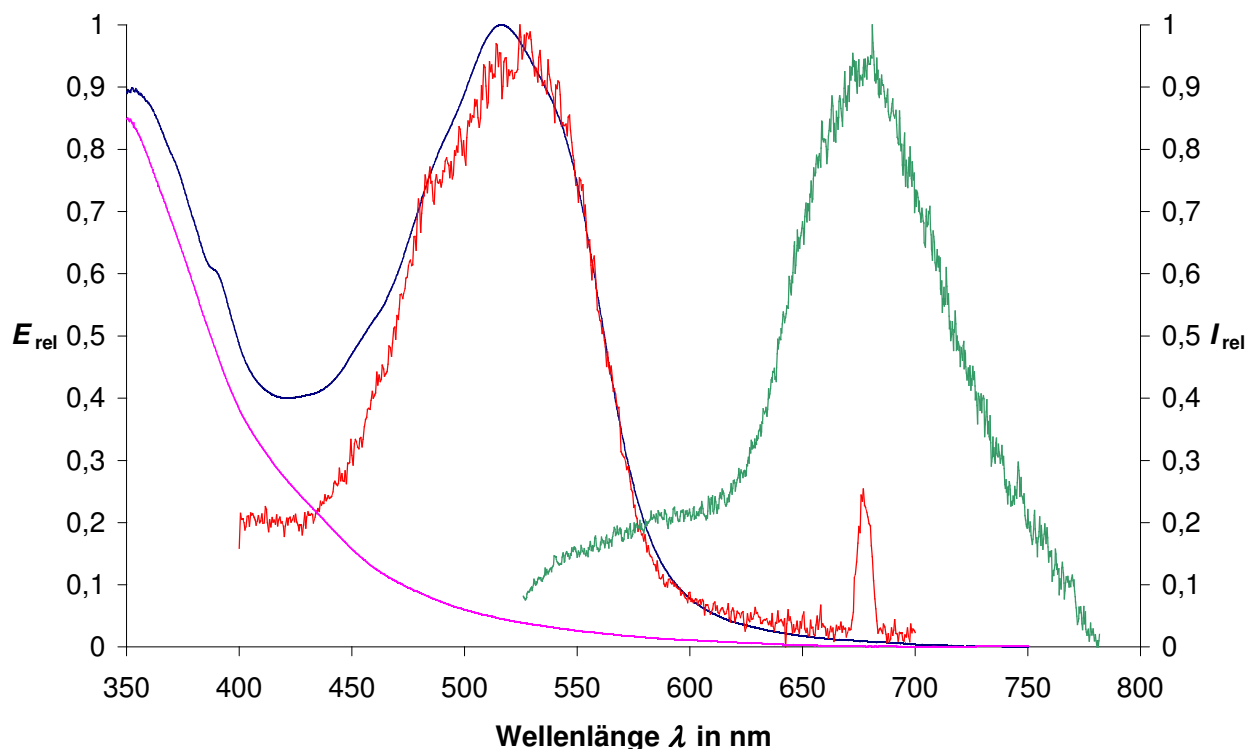


Abbildung 97: Absorptions- (blau), Emissions- (grün) und Fluoreszenzanregungsspektrum (rot) von 7-Hydroxy-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**125**) nach intermolekularem Protonentransfer-Mechanismus. Das Absorptionsspektrum des Lösemittel-Basengemischs ist pink eingezeichnet.

Für die Synthese eines Perylen-3,4-dicarbonsäureimidderivats mit zwei funktionellen Gruppen wurde versucht über einen Allylether in 7-Position und einer anschließenden *Claisen-Umlagerung* zu einem bisher in der Literatur nicht bekannten, in 7- und 8-Position disubstituierten Perylenmonoimid zu gelangen. Die Einführung der Allylfunktionalität ist interessant, da an der Doppelbindung weitere Reaktionen zugänglich sind.

Die klassische *Claisen-Umlagerung*, die nach *Ludwig Claisen* (1851-1930) benannt ist, ist eine sigmatrope [3,3]-Umlagerung und stellt den ersten Schritt einer Isomerisierung von Allylarylethern zu orthoallylierten Phenolen dar. Es entsteht unter Aufhebung der Aromatizität das Cyclohexadienonderivat. Dieses kann nicht isoliert werden, sondern tautomerisiert zu dem stabileren aromatischen Produkt.⁸¹

Die Synthese des Allylethers **126** wird über eine Umsetzung von **125** mit Allylbromid und Kaliumcarbonat als Base in Aceton erreicht. Der Zeitpunkt der vollständigen Umsetzung kann leicht nachvollzogen werden, da das Produkt bei einer Zugabe von DBU keinen Farbumschlag mehr zeigt.

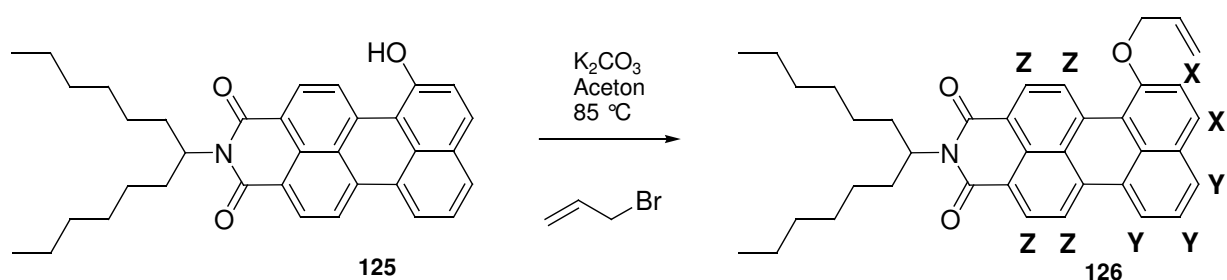


Abbildung 98: Synthese von 7-Allyloxy-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**126**) und Zuordnung der Spinsysteme in der NMR-Spektroskopie

Die erfolgreiche Bildung des Allylethers wird über HRMS bestätigt. Die optischen Spektren sind durch die Einführung der Alkylfunktion nur leicht verändert und die Absorptions- und Emissionsmaxima des Perylenallylether **126** liegen bei 507 und 575 nm.

Im Gegensatz zu **125** besitzt **126** eine geringere Aggregationstendenz und es konnten NMR-Spektren mit gut auswertbaren Signalsätzen erhalten werden. Die Signale mit einer chemischen Verschiebung von 4.93, 5.44, 5.57 und 6.24 ppm können der Allylgruppe zugeordnet werden und zeigen das charakteristische Doppelbindungsspinsystem.

Durch einen Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums, des COSY-NMR-Spektrums und des NOESY-Spektrums gelingt es, die Position des Allyletherfunktion in **126** und indirekt auch der Hydroxylgruppe in **125** zu bestimmen. Für eine mögliche Substitution des Allylether sind die Positionen 1, 2, 7, 8 und 9 denkbar. Die Positionen 1, 2 und 8 sind nicht möglich, da bei diesem Substitutionsmuster ein Singulettsignal im ^1H -NMR-Spektrum vorhanden sein müsste. Die Kopplungskonstanten und die Auswertung des COSY-NMR-Spektrum zeigen, dass die Signale bei 7.37 und 7.83 ppm zu den als Spinsystem X bezeichneten H-Atomen an den Positionen 8 und 9 gehören. Die beiden anderen beobachteten Spinsysteme Y und Z sind die Peaks bei 7.51, 7.81 und 8.42 ppm der Positionen 10, 11 und 12 und die Peaks 8.34, 8.55 und 9.33 ppm der Positionen 1, 2, 5 und 6.

Im NOESY-NMR-Spektrum ist zu beobachten, dass es keine Kopplung der Signale von X mit den Signalen von Z gibt. Dies müsste aber bei einer Substitution in 9-Position der Fall sein, da sich in

dieser manchmal auch als "bay region" bezeichneten Position die H-Atome sehr nahe kommen. Auf der entgegengesetzten Seite des Moleküls wird diese Kopplung hingegen beobachtet. Dies beweist die Substitution des Moleküls in 7-Position.

Es wurde im Anschluss eine *Claisen-Umlagerung* von 7-Allyloxy-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**126**) zu dem disubstituierten Derivat **127** versucht. Dafür wurde **126** in Decahydronaphthalin gelöst und 15 h bei 200 °C unter Rückfluss gerührt. Während der Reaktion wurde ein Farbumschlag der ursprünglich orange-roten Lösung nach Dunkelrot beobachtet. Reaktionskontrolle mittels DC zeigte eine vollständige Umwandlung von **126** zu drei Produkten, die säulenchromatographisch erhalten werden konnten.

In den Massenspektren der drei Produktfraktionen ließ sich kein Umlagerungsprodukt feststellen. Dies wird durch die Tatsache bestätigt, dass bei Zugabe von DBU bei keiner der drei Fraktionen ein Farbumschlag analog zu **125** zu beobachten war. Ein mögliches Umlagerungsprodukt hätte aber eine freie und deprotonierbare Hydroxylgruppe.

Auch ein radikalisch gebildetes Produkt mit einem Ringschluss zwischen der Hydroxylgruppe und dem Allylrest konnte ausgeschlossen werden.

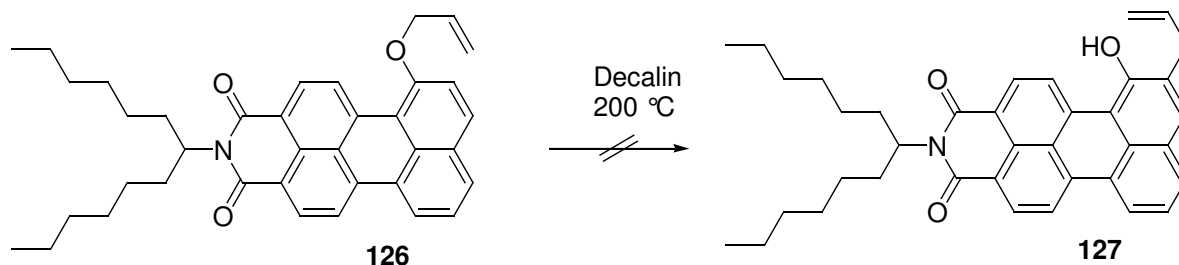
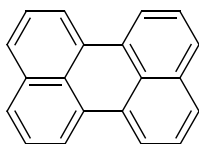


Abbildung 99: Geplante Umlagerung von 7-Allyloxy-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**126**) zu 8-Allyl-7-Hydroxyl-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**127**)

2.10 Untersuchung des Temperatureinflusses auf die optischen Eigenschaften von Farbstoffen auf Basis der Perylenbisimide der Vergleich mit anderen Farbstoffen

Der polycyclische Aromat Perylen (**128**) wird bezüglich seiner Geometrie meist als planar und vollständig konjugiert angesehen.¹⁰⁹ In einer Bestimmung der Röntgenkristallstruktur können die Parameter jedoch sowohl für die planare Struktur als auch für eine Struktur, bei der die zwei Naphthalineinheiten in einem Winkel von etwa 2° gegeneinander verdreht sind, mit hinreichender Genauigkeit verfeinert werden.¹¹⁰ Eine Messung der Quadrupolwechselwirkungen eines teilweise deuterierten Perylenderivats mittels NMR-spektroskopischer Methoden ergibt sogar einen Winkel von etwa 16° zwischen den beiden Naphthalineinheiten.¹¹¹



128

Auch bei den Perylenbisimiden, mit **S-13** als hier verwendetes Derivat, ist nicht endgültig geklärt, ob eine Verdrehung zwischen den beiden formalen Naphthalineinheiten auftritt. Aufgrund seiner chemischen Stabilität und der hohen Lichtechtheit, die so bei Perylen nicht gegeben sind, eignet es sich in besonderem Maße, Untersuchungen bezüglich der Geometrie durchzuführen.

Unter der Voraussetzung, dass bei den Perylenbisimiden tatsächlich eine Verdrehung oder Deformation der beiden Naphthalineinheiten vorliegt, sollte es bei einer Erhöhung der Temperatur zu einer verstärkten Ausbildung dieser Spezies kommen. Bei einer Temperaturniedrigung sollte die planare Geometrie bevorzugt sein. Dies sollte einen messbaren Effekt auf die optischen Eigenschaften des Farbstoffs haben. Die genaue Klärung der Geometrie der Perylenbisimide soll demnach über eine Analyse der optischen Spektren erfolgen. Eine Tatsache, die hierbei die Untersuchung erleichtert, ist, dass die Perylenbisimide im sichtbaren Spektralbereich ausschließlich den $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang aufweisen. Veränderungen des chromophoren π -Systems können daher sehr einfach verfolgt werden. Mit diesen Ergebnissen sollte ein indirekter Rückschluss bezüglich der Geometrie von **128** möglich sein. Um die Ergebnisse in einen größeren Rahmen stellen zu können,

sollten neben der Messung an dem Perylenbisimid **S-13** auch Messungen an anderen Farbstoffen auf Basis der Perylenbis- und -monoimide durchgeführt werden.

Die Messung der Absorptionsspektren von **S-13** erfolgte in einer Chloroformlösung in Temperaturschritten von 5 °C ausgehend von 20 °C bis 50 °C. Damit eine Temperaturkonstanz gegeben war, wurde die Probe bei jeder Temperaturstufe mindestens 30 min temperiert. Die thermische Ausdehnung des Lösungsmittels konnte unter Berücksichtigung des thermischen Ausdehnungsfaktors von Chloroform totalkorrigiert werden.¹¹² Im Zuge der sukzessiven Temperaturerhöhung konnte eine starke hypsochrome Verschiebung der Absorptionsspektren festgestellt werden. Das Auftreten von isosbestischen Punkten bei einer Wellenlänge von 458, 467, 488, 503 und 524 nm ist ein eindeutiges Indiz für die gegenseitige Umwandlung zweier chemisch-unterschiedlicher Spezies in einem dynamischen Prozess.

Durch mehrere Messungen bei der selben Temperatur konnte gezeigt werden, dass der Effekt vollständig reversibel ist.

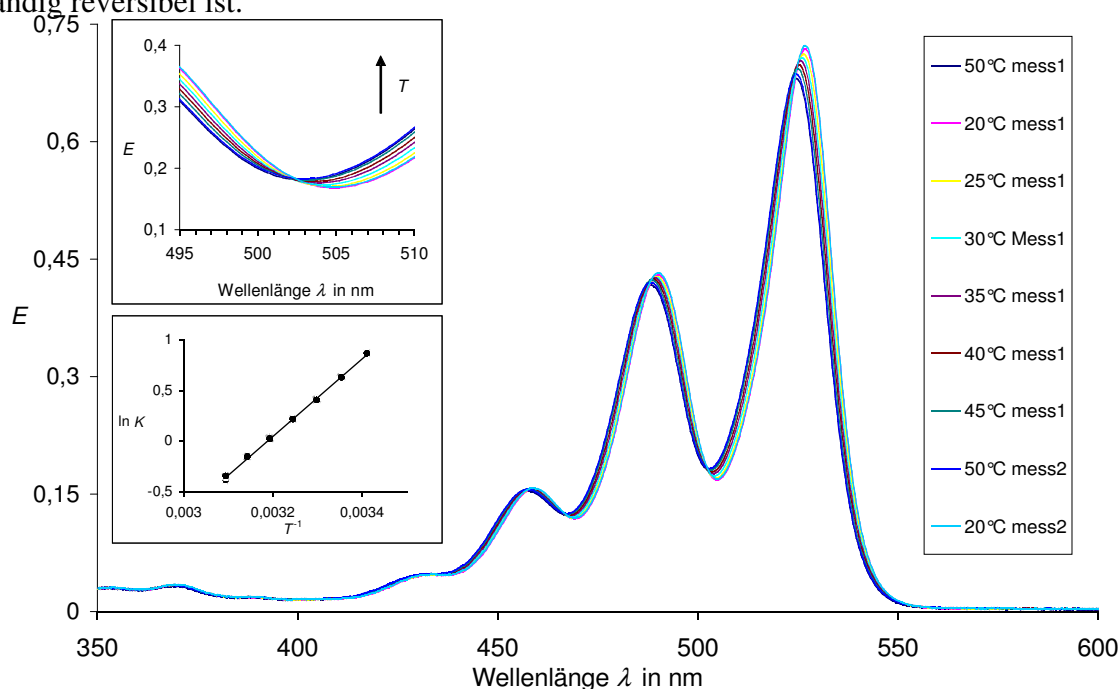
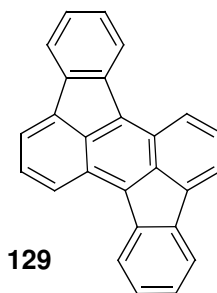


Abbildung 100: Thermochromie der Absorption des Perylenbisimids **S-13** (groß), Isosbestischer Punkt bei 503 nm (links oben), Temperaturabhängigkeit der zugehörigen Gleichgewichtskonstante

Eine Verifizierung der Messmethodik und der Ergebnisse sollte über eine Reihe von Messungen an einem sehr starren System erreicht werden. Rubicen (**129**) erfüllt diese Anforderungen in besonderem Maße.



Rubicen weist eine deutlich kleinere Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren und keine Existenz von isosbestischen Punkten auf. Es wird stattdessen jedoch eine Verbreiterung der Absorptionsbanden beobachtet.

Zusätzlich konnten die Messergebnisse der Absorptionsmessung über eine Messung der Fluoreszenz von **S-13** vollständig bestätigt werden. Auch hier ist eine sukzessive hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenzspektren bei einer Temperaturerhöhung und die Existenz isosbestischer Punkte gegeben. Es ist deshalb nicht von Belang, ob für die Detektion der Veränderungen in dem chromophoren System die Fluoreszenz oder die Absorption verwendet wird.

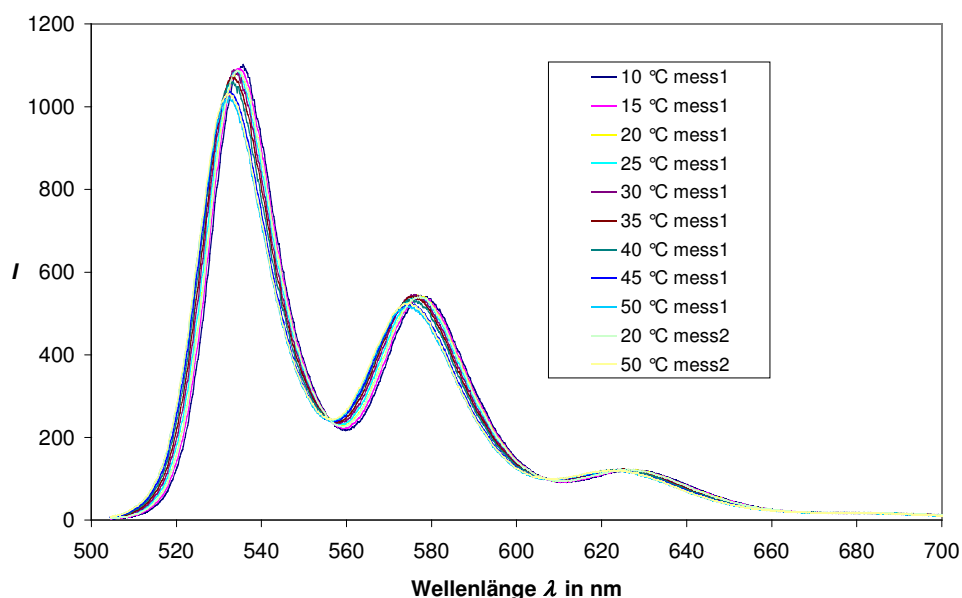


Abbildung 101: Thermochromie der Fluoreszenzspektren des Perylenbisimids **S-13** in Chloroform

Der dynamische Prozess zwischen den beiden chemisch-unterschiedlichen Spezies (im Folgenden **S-13pl** für die planare Struktur und **S-13def** für die deformierte Struktur genannt) kann als

chemisches Gleichgewicht angesehen werden. Es ergibt sich das Massenwirkungsgesetz (3), wobei K für die Gleichgewichtskonstante und c_{S-13pl} und $c_{S-13def}$ für die Konzentration der jeweiligen Komponenten stehen.

$$K = \frac{c_{S13pl}}{c_{S13def}} \quad (3)$$

Werden die Konzentrationen über das Lambert-Beer'sche Gesetz durch die Extinktionen E_{S-13pl} und $E_{S-13def}$ ersetzt und wird zusätzlich die Gibbs'-Helmholtz-Gleichung angewendet, um die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante zu berücksichtigen, dann wird die folgende Gleichung (4) erhalten.

$$\ln\left(\frac{E_{S13pl} - E}{E - E_{S13def}}\right) = -\left(\frac{\Delta H}{R \cdot T}\right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

E steht für des Gesamtextinktion, T für die Absoluttemperatur, ΔH für die Reaktionsenthalpie, ΔS für die Reaktionsentropie, R für die Gaskonstante.

Die gemessene Farbstofflösung ist ausreichend verdünnt, so dass es gerechtfertigt ist, eine Verwendung der Konzentrationen und Extinktionen anstelle der Aktivitäten als eine hinreichende Näherung zu betrachten. Zusätzlich kann aufgrund der geringen Temperaturunterschiede in den Messungen die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie als konstant angesehen werden.

Der maximale Effekt in den Absorptionsspektren unter Variation der Temperatur konnte bei einer Wellenlänge von 531.2 nm festgestellt werden. Die Extinktion $E_{S-13def}$ ist hier kleiner als die Extinktion E_{S-13pl} . Die weitere Betrachtung wurde deshalb anhand dieser Wellenlänge vorgenommen, um mögliche Fehler zu minimieren.

Eine exakte Bestimmung der einzelnen Extinktionen E_{S-13pl} und $E_{S-13def}$ gestaltet sich schwierig, da hierfür die reinen Substanzen **S-13pl** und **S-13def** benötigt würden. Andererseits zeigte sich, dass bei einer geeigneten Wahl der beiden Variablen E_{S-13pl} und $E_{S-13def}$ und Auftragung des linken logarithmischen Terms in Gleichung (4) gegen T^{-1} eine Gerade erhalten wird. Die Beziehung zwischen den Variablen E_{S-13pl} und $E_{S-13def}$ kann somit als Nachweis der Güte der Messung angesehen werden und auf eine möglichst exakte Linearität hin optimiert werden. Ein Korrelationsfaktor von 0.9995 konnte für eine Anzahl von acht Messungen und unter der Berücksichtigung von $\Delta H = 31.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten werden.

Die genaue Art der Deformation der Spezies **S-13def** wurde in der bisherigen Betrachtung vernachlässigt. In den Perylenmolekülen treten starke sterische Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen an der Verbindungsstelle der beiden formalen Naphthalineinheiten, der sog. "bay region", auf. Um eine einfachere Betrachtung zu ermöglichen, wurde statt des 1-Hexylheptylreste von Methylgruppen im Perylenbisimid (**PBI**) ausgegangen.

Das Perylenmolekül hat formal vier Möglichkeiten, um die sterische Beanspruchung durch die Wasserstoffatome zu minimieren:

- A Gegenseitig Verdrillung der beiden Naphthalineinheiten
- B Gegenseitige Staffellung der beiden Naphthalineinheiten
- C Verschiebung der Kohlenstoffatome 3a und 9a aus der Perylenebene und Verminderung der räumlichen Nähe der Wasserstoffatome in einer scherenartigen Spreizbewegung
- D eine planare Struktur des gesamten Perylenmoleküls mit einer verlängerten Bindungslänge zwischen den Naphthalineinheiten

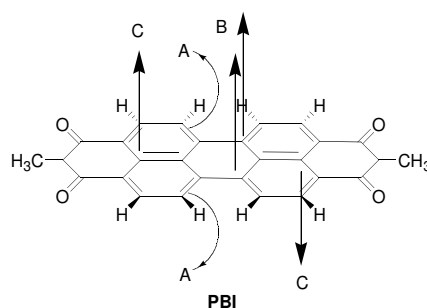


Abbildung 102: Formale Möglichkeiten, um eine sterische Beanspruchung durch die Wasserstoffatome in der Bay-Region zu minimieren: A: Verdrillung, B: Staffellung, C: Verschiebung einzelner Kohlenstoffatome

In einer quantenchemischen AM1-Rechnung³² konnten der planaren Struktur **PBI_{pl}** und der verdrillten Struktur **PBI_{def}** energetische Minima zugeordnet werden, wobei **PBI_{pl}** das absolute Minimum und **PBI_{def}** ein relatives Minimum darstellt. Der Torsionswinkel von 9.6° wurde sowohl für die Bindungen zwischen den Naphthalineinheiten als auch für die äußeren Kohlenstoffatome gefunden. Die beiden berechneten Strukturen sind in Abbildung 103 dargestellt.

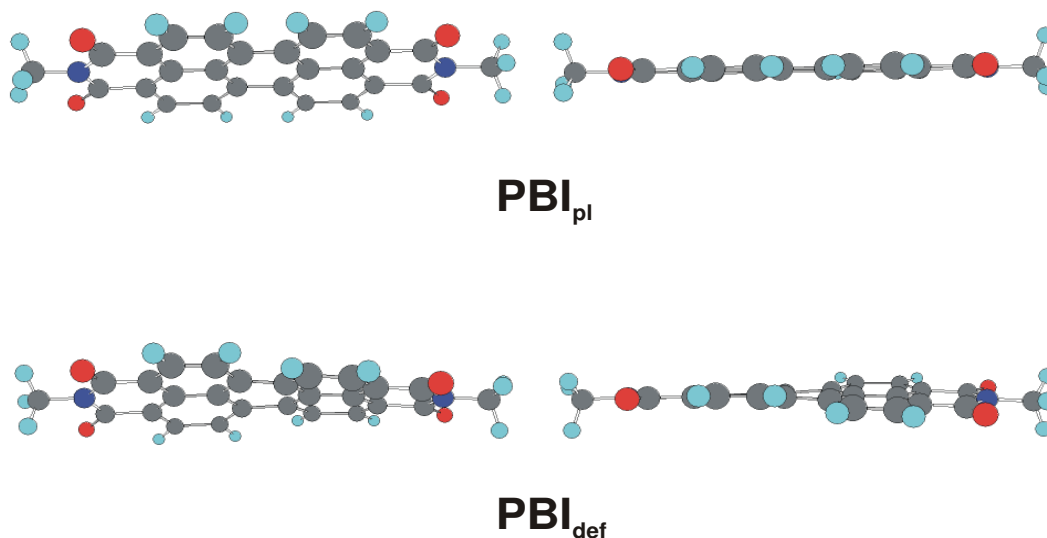


Abbildung 103: Berechnete Geometrie von **PBI_{pl}** und **PBI_{def}**, links: Ansicht von schräg oben, rechts: Seitenansicht

Der energetische Unterschied zwischen der bevorzugten planaren und der verdrillten Geometrie beträgt $28.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieser berechnete Energieunterschied stimmt erstaunlich gut mit der Energiedifferenz von $31.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ überein, die aus dem Thermochemie der Absorptionsspektren von **S-13** bestimmt werden konnte.

Dies ist ein deutliches Indiz für das Vorliegen zwei verschiedenartiger Anordnungen der Perylenbisimide. Trotz der geringen Unterschiede in dem chromophoren System können diese über die empfindliche Absorptionsmessung mit großer Genauigkeit detektiert werden. Für die stabilere planare Geometrie ist aus Symmetriegründen nur ein Zustand vorhanden. Bei der verdrillten Geometrie können aufgrund der axialen Chiralität zwei energetisch entartete, entropisch günstige Zustände gefunden werden, die ein Racemat bilden. Aus diesen Gründen ist die planare Anordnung bei niedriger Temperatur begünstigt. Bei einer Temperaturerhöhung wird zunehmend die deformierte Anordnung bevorzugt. Die aus der Deformation resultierende verminderte Konjugation innerhalb des aromatischen Systems des Chromophors erzeugt die beobachtete hypsochrome Verschiebung der optischen Spektren und die verkleinerte Extinktion.

Eine temperaturabhängige Verschiebung der optischen Spektren und isosbestische Punkte konnten neben **S-13** mit den beiden 1-Hexylheptylresten auch mit starren aromatischen Resten an den Stickstoffatomen der Imidfunktion erhalten werden. In Abbildung 104 sind die optischen Spektren

von **130** abgebildet. Selbst mit einem veränderten Lösungsmittel, in diesem Fall Toluol, konnte die Thermochromie bestätigt werden.

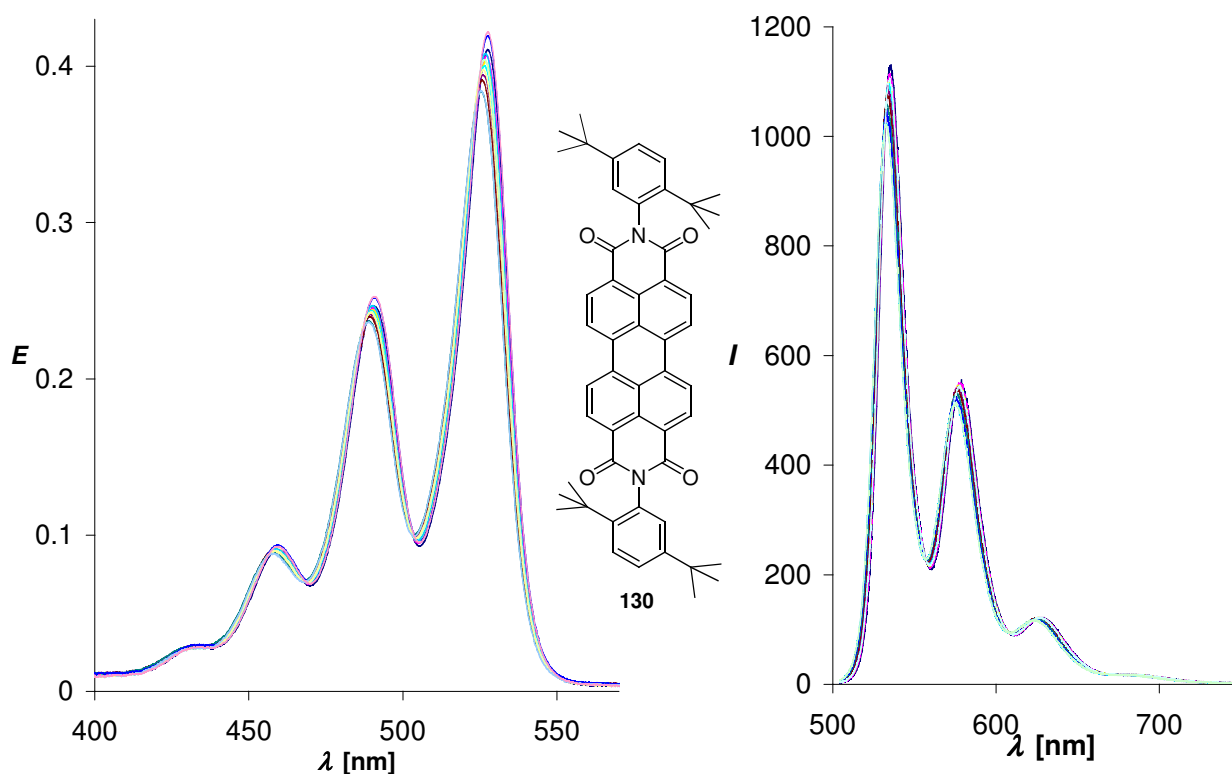
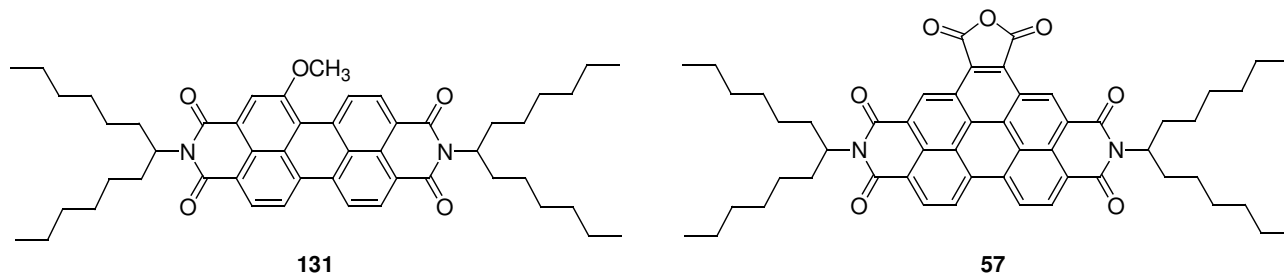


Abbildung 104: Thermochromie der optischen Spektren des Perylenbisimids **130** in Chloroform, links: Temperaturabhängige Absorptionsspektren zwischen 20 und 50 °C in Schritten von 5 °C, rechts: Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren zwischen 20 und 50 °C in Schritten von 5 °C

Bei den unsubstituierten Perylenbisimiden beträgt der Wellenlängenunterschied der Fluoreszenzmaxima zwischen einer Messung bei 20 °C und 50 °C etwa 3 nm. Wird in die "bay region" ein größerer Substituent eingebracht, dann vergrößern sich auch die sterischen Wechselwirkungen. Bei dem Perylenbisimidderivat **131** befindet sich eine Methoxygruppe in der "bay region". Aufgrund dieser funktionellen Gruppe wird eine stärkere Verschiebung der Spektren beobachtet. Der Unterschied der Fluoreszenzmaxima zwischen einer Messung bei 20 °C und einer Messung bei 50 °C beträgt hier fast 6 nm. Den bisherigen Ergebnissen folgend, kann von einer verstärkten Verdrillung der beiden Naphthalineinheiten in **131** ausgegangen werden.

Ein dazu inverser Effekt wird über die Verbrückung der beiden formalen Naphthalineinheiten bewirkt. Bei dem Perylenbisimidderivat **57** ist die "bay region" mit einem Anhydridfünfring verbrückt. Die Thermochromie ist aufgrund der Verbrückung nahezu vollständig unterdrückt. Der

Unterschied der Fluoreszenzmaxima zwischen einer Messung bei 20 °C und einer Messung bei 50 °C beträgt nur noch 1 nm.



Dieselbe Temperaturabhängigkeit der spektralen Eigenschaften konnte auch bei Perylenmonoimidderivaten, Aceanthrenderivaten und sogar bei Perylen (**128**) selbst festgestellt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich damit um ein allgemeingültiges Phänomen bei Farbstoffsystemen handelt, die ähnliche Struktureinheiten aufweisen. Insbesondere die exakte Messung bei Perylen (**128**) gestaltete jedoch aufgrund der eingeschränkten Stabilität als schwierig.

Mit dem temperaturabhängigen Gleichgewicht zwischen der planaren und der verdrehten Geometrie konnte ein Mechanismus gezeigt werden, der sowohl mit den Ergebnissen der Röntgenkristallstruktur, in der Hinweise auf eine planare Geometrie gefunden werden, als auch mit den NMR-Messungen, die eine verdrehte Struktur bevorzugen, im Einklang steht.

Das beobachtete Gleichgewicht zwischen einer planaren und einer verdrehten Geometrie kann auch bei der Erklärung vieler bisher nur teilweise verstandener Ergebnisse der Chemie der Perylenfarbstoffe helfen. Beispielsweise wird sicherlich durch die Verdrehung die Bildung von chiralen Ansa-Verbindungen bevorzugt.¹¹³ Zudem spielt der dynamische Prozess eine große Rolle bei der Selbstorganisation der Perylenfarbstoffe, die zu einem flüssigkristallinen molekularen Draht führt.¹¹⁴

Es kann zusätzlich davon ausgegangen werden, dass ein ähnliches Verhalten auch bei höheren Homologen, insbesondere bei Quaternylenderivaten, auftritt.

Eine praktische Anwendung könnte in der Konstruktion eines berührungslosen Fluoreszenzthermometers liegen. Eine Messung der Fluoreszenz bei drei verschiedenen Wellenlängen¹¹⁵ wäre hierbei ausreichend, um das Fluoreszenzmaximum zu lokalisieren und aus diesen Werten die Temperatur zu bestimmen.

3 Zusammenfassung

Durch Umsetzung der literaturbekannten Fluoreszenzstandardverbindung **S-13** mit Natriumamid und Benzonitril konnten die lateral heterocyclisch ringerweiterten Perylenfarbstoffe **6**, **8** und **9a/9b** synthetisiert werden. Über erweiterte NMR-spektroskopische Untersuchungen und über die Synthese des Benzoperylenderivats **60** konnte ein zunächst angenommener Diazepinheterocyclus als Strukturmerkmal bei der Erweiterung der oben genannten Perylenfarbstoffe ausgeschlossen und eine Phenylimidazolstruktur belegt werden.

Die einfach oder zweifach methoxysubstituierten Phenylimidazolfarbstoffe **14 - 17** und das 4-formylsubstituierte Derivat **20** konnten unter Verwendung der jeweiligen aromatischen Nitrile anstelle von Benzonitril erhalten werden. Über die verschiedenen Substituenten wurde eine Steuerung der optischen Eigenschaften erreicht, wobei sich das Absorptionsmaximum in einem Wellenlängenbereich zwischen 587 und 604 nm einstellen lässt.

Der 4-Chlorphenylimidazolfarbstoff **21**, die Bromphenylimidazolfarbstoffe **22 - 24** und der 4-Iodphenylimidazolfarbstoff **25** konnten unter Verwendung der jeweiligen halogenierten aromatischen Nitrile erhalten werden. Eine Vielzahl von metallorganischen Kupplungsreaktionen, wie die palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen werden damit an den lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffen zugänglich.

Beispiele für derartige Kupplungsreaktionen wurden anhand der Bromderivate untersucht. Mit Hilfe der kupferkatalysierten *Rosenmund-von Braun-Reaktion* wurden die beiden Phenylimidazolnitrile **27** und **28** synthetisiert. Über die palladiumkatalysierte *Suzuki-Miyaura-Reaktion* mit Phenylboronsäure konnte eine Bisarylknüpfung unter Bildung von **29** erreicht werden. Die Umsetzung von **22** in einer *Sonogashira-Reaktion* mit katalytischen Mengen einer Palladium- und einer Kupferspezies verlief unter Bildung von dem Alkinderivat **30**.

Mit verschiedenen Benzylbromidderivaten und der Base Kaliumcarbonat konnten aus dem einfach phenylimidazolsubstituierten Perylenfarbstoff **8** die Farbstoffe **31 - 34** und **37** erhalten werden. Mit aliphatischen Bromiden oder Iodiden waren die Phenylimidazolderivate **39 - 45** zugänglich. Es konnte gezeigt werden, dass sich bei diesen Reaktionen insbesondere DMPU oder TMU als

Lösungsmittel eignen.

Die so entwickelten Reaktionsbedingungen wurden bei der Synthese endständig funktionalisierter Phenylimidazolderivate angewendet. Es wurden die endständigen Alkine **47** und **48**, das Allylderivat **41** und die endständigen Halogenderivate **49/50** synthetisiert.

Die Substitution am Stickstoffatom des Phenylimidazolrings führt zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums in den optischen Spektren. Die Intensität dieser Veränderung ist dabei abhängig von der Größe des Substituenten.

Eine partielle Verseifung einer Imidfunktion des Phenylimidazolfarbstoffs **8** führte zu dem Monoimidmonoanhydridderivat **54**. Trotz der starken Veränderung der Molekülstruktur mit jeweils einem Imid-, Anhydrid- und Phenylimidazolring ähneln die optischen Spektren von **54** in Lage und Schwingungsstruktur denen von **8**. Mittels quantenchemischer DFT-Rechnung konnte gezeigt werden, dass sich bei **54** entlang der N-N- bzw. N-O-Achse des Perylenmoleküls eine Knotenebene sowohl im HOMO als auch im LUMO befindet und dementsprechend gering ist auch der Einfluss durch die neu eingeführte Anhydridfunktion.

Über eine *Diels-Alder-Reaktion* mit Maleinsäureanhydrid konnte das kernsubstituierte Phenylimidazolanhydrid **60** erhalten werden. Die optischen Spektren von **60** sind im Vergleich zu **8** durch die Anhydridfunktion hypsochrom verschoben und entsprechen in ihrer Lage ungefähr denen der literaturbekannten Perylenbisimide, wie z.B. das hier verwendete Perylenbisimid **S-13**.

Beide Farbstoffe sind ausgesprochen photostabil und haben hohe Fluoreszenzquantenausbeuten. Die spektroskopischen Eigenschaften und die beiden orthogonalen Funktionalitäten mit der Möglichkeit der Substitution durch Elektrophile am Imidazolstickstoffatom oder über Kondensation mit primären Aminen an der Anhydridfunktion machen **60** ausgesprochen interessant in Anwendungen als Ersatz für die nur schwerer substituierbaren Perylenbisimide. Wird zusätzlich noch ein langwellig verschobener Absorptions- bzw. Emissionsbereich benötigt, kann **54** verwendet werden.

Ausgehend von den Phenylimidazolaldehydderivaten **20** und **37** gelang in einer polymeranalogen Reaktion eine kovalente Verknüpfung der Farbstoffe an Polyvinylalkoholen. Es konnten die beiden Farbstoff-funktionalisierten Polymere **64** und **65** erhalten werden, die eine Partikelgröße im Nanometerbereich haben. **64** und **65** sind gut in Wasser löslich und weisen, sowohl in wässriger Lösung als auch in der Feststoffphase, eine stark bathochrom verschobene Fluoreszenz auf.

Das Allylderivat **41** war Ausgangsmaterial für die Synthese des Phenylimidazolsilans **67** über eine Übergangsmetallvermittelte Hydrosilylierung. **67** konnte in einer *grafting*-Reaktion mit verschiedenen Silica-Materialien kovalent verknüpft und damit auf die Oberfläche aufgezogen werden. Intensiv leuchtende rote Pigmente wurden dabei mit dem kommerziell vertriebenen Silica 60 erhalten und fluoreszierende Nanopartikel waren unter Verwendung von Cabosil® M-5 und pyrogenem HDK T40 zugänglich.

Mit Hilfe der *Sonogashira-Reaktion*, nucleophilen Substitutionsreaktionen und der *1,3-Dipolaren Cycloaddition* konnten die bichromophoren Systeme **74**, **78**, **80**, **81**, **84**, **86** und **87** synthetisiert werden. Sie bestehen aus einer Phenylimidazol- und einer Perylenbisimideinheit, die über einen variablen, flexiblen Spacer verbunden sind. Die Verknüpfung wurde bei den Perylenbisimiden immer über das Imidstickstoffatom und bei den Phenylimidazolfarbstoffen über die NH-Funktion am Imidazolring realisiert. Neben der Hauptabsorption der Phenylimidazolfarbstoffe in einem Wellenlängenbereich zwischen 500 und 600 nm konnte so eine selektive Verstärkung des kürzerwelligen Absorptionsbereichs erreicht werden. In den Bichromophoren **74**, **80**, **84** und **87** findet zudem eine vollständige Übertragung der Anregungsenergie auf den Phenylimidazolfarbstoff statt, so dass eine Fluoreszenzquantenausbeute von jeweils näherungsweise 100 Prozent erreicht wird. Diese spektroskopische Eigenschaften prädestinieren diese Bichromophore für eine Anwendung in der Solarenergietechnik.

Dem Bichromophor **78** kann in der Reihe der hier behandelten Bichromophore eine Sonderrolle zugeordnet werden, da er ein über elektrostatische Wechselwirkungen in einer festen Anordnung stabilisiertes intramolekulares Aggregat bildet. In dieser Anordnung kann weder im typischen Wellenlängenbereich der Emission der Perylenbisimide noch in dem der Phenylimidazolfarbstoffe eine Fluoreszenz detektiert werden, sondern die Fluoreszenz ist vollständig gelöscht. Das intramolekulare Aggregat entspricht damit der idealen *H-Typ-Anordnung*.

Darüber hinaus sind die beiden bichromophoren Systeme **86** und **87** von besonderem Interesse, da nach der Reaktion eine Iodfunktion am Triazolring innerhalb des Spacers verbleibt, über die weitere metallorganisch katalysierte Folgereaktionen zugänglich werden.

Der Bichromophor **92** besteht aus einer Perylen- und einer Phenylimidazoleinheit, die über einen starren Spacer orthogonal miteinander verbunden sind. Es konnte gezeigt werden, dass trotz dieser

Anordnung keine Eigenfluoreszenz der Peryleneinheit registriert werden konnte, sondern dass statt dessen eine Übertragung der Anregungsenergie auf den Phenylimidazolchromophor über einen FRET-Mechanismus der dominierende Prozess ist.

Bei einer parallelen Anordnung der Übergangsmomente, wie sie in dem symmetrischen Bichromophor **97** vorhanden ist, wurde ein destruktiver Excitoneneffekt und eine Verkleinerung des Extinktionskoeffizienten beobachtet.

Die Bichromophore **99** und **100** bestehen aus einer Perylen- und einer Benzoperylenphenylimidazoleinheit und haben eine entartete und damit konkurrierende Absorption, die zu einer entarteten Fluoreszenz führt. Der direkt verbundene Bichromophor **99** hat bei einer Anregungswellenlänge im Bereich, in dem hauptsächlich der Phenylimidazolfarbstoff absorbiert, eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute (näherungsweise 100 Prozent) als in dem Bereich, in dem beide Chromophore absorbieren. Dies deutet darauf hin, dass bei Absorption des Perylenchromophors eine Elektronenübertragung von der Perylen- auf die Phenylimidazoleinheit über einen SET-Mechanismus stattfindet. Die Beobachtung konnte über eine Messung der Fluoreszenzlebensdauern bei den jeweiligen Anregungswellenlängen bestätigt werden. Bei dem Bichromophor **100** wird ein solcher SET-Prozess zwischen den Chromophoren durch eine konkurrierende Elektronenübertragung überlagert, die von dem elektronenreichen Spacer ausgeht.

Die Reaktion des Naphthalinbisimids **102** mit Natriumamid und verschiedenen aromatischen Nitrilen verlief unter Bildung der lateral heterocyclisch ringerweiterten Naphthalinbisimide **103 - 107**. Bei Verwendung von Benzonitril konnte das Produktverhältnis zwischen dem mono- und dem diphenylimidazolsubstituierten Produkt über die Reaktionsdauer und die Konzentration der Reaktionslösung gesteuert werden. Zudem ist diese Reaktion die erste einstufige Synthese am Strukturgerüst der Naphthalinbisimide, die unter Bildung tetrasubstituierter Derivate verläuft.

Im Gegensatz zu **102** zeigen die Phenylimidazolderivate in lipophilen Lösungsmittel wie Chloroform oder Toluol eine ausgeprägte Fluoreszenz mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten. In Verbindung mit den ebenfalls stark erhöhten Extinktionskoeffizienten machen diese spektralen Eigenschaften die lateral erweiterten Naphthalinbisimide äußerst interessant für technische Anwendungen oder auch für weitergehende Untersuchungen in der Grundlagenforschung.

Bei den Dimethylaminoderivaten **106** und **107** konnte darüber noch eine Abhängigkeit der Lage der Fluoreszenzbanden von den verwendeten Lösungsmittel gezeigt werden. Die Begründung hierfür

liegt in einem TICT-Mechanismus.

Über übergangsmetallkatalysierte Reaktionen konnten die beiden alkynylverbrückten Perylenmonoimidbichromophore **123** und **124** erhalten werden. Aufgrund der Erweiterung des π -Systems um den Alkinspacer wird bei beiden Bichromophoren das Absorptionsspektrum bathochrom verschoben. Ein Vergleich mit dem direkt C-C-verknüpften Bichromophor **118** zeigte zudem, dass aufgrund der größeren effektiven Oszillatorlänge ein zusätzlicher konstruktiver Excitoneneffekt vorhanden ist, der eine Erhöhung der Extinktionskoeffizienten auf deutlich über $100000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bewirkt.

Die Synthese des hydroxylierten Perylenmonoimiderivats **125** gelang in einer einstufigen Reaktion ausgehend von Perylenmonoimid **117**. Die vollständige Aufklärung des regiospezifischen Angriffs gelang anhand des Allylethers **126**. Unter Zugabe von 2,4,6-Trimethylpyridin konnte ein ESPT-Mechanismus von **125**, mit einem erheblich auf 165 nm ($\Delta\tilde{\nu} = 4363 \text{ cm}^{-1}$) erhöhten Stokes-Shift, gezeigt werden. Farbstoffe mit einem derart großen Stokes-Shift sind interessant in der Anwendung in Farbstofflasern, da so eine störende Reabsorption des Fluoreszenzlichts vermieden werden kann und ein effizienterer Betrieb gewährleistet ist.

Anhand der Analyse der Absorptions- und Fluoreszenzspektren konnte gezeigt werden, dass bei Farbstoffen, die auf dem Perylengrundkörper basieren, ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen einer planaren und einer, über quantenchemische Berechnungen verifizierten, verdrehten Geometrie existiert. Der Auslöser für dieses Gleichgewicht in den Perylenmolekülen sind starke sterische Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen an der Verbindungsstelle der beiden formalen Naphthalineinheiten. Durch weitere Substituenten in der "*bay region*" kann die Stärke des Effekts zusätzlich beeinflusst werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Für sämtliche Synthesen wurden Lösungsmittel in technischer Qualität verwendet, die gegebenenfalls entsprechend gängiger Methoden in der Literatur absolutiert wurden.¹¹⁶ Alle verwendeten Chemikalien wurden über die Firmen Merck/VWR, Fluka, Acros, BASF, Sigma, Riedel-de-Häen oder Aldrich bezogen.

1-Hexylheptylamin wird nach einer Standardvorschrift synthetisiert und gereinigt.¹¹⁷

2,9-Bis-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**S-13**) wurde durch eine in der Gruppe langjährig bewährte Kondensationsreaktion in Imidazol hergestellt.¹¹⁸

Soweit es für die Synthesen erforderlich war, wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Schlenktechnik gearbeitet. Dies erfolgte an einer Feinvakuumanlage mit einem Arbeitsdruck von minimal 1×10^{-3} mbar. Als Schutzgas diente Stickstoff der Reinheit 5.0 oder Argon der Reinheit 4.8. Es wurden ausschließlich Ein-, Zwei- oder Dreihalsrundkolben als Reaktionsgefäße verwendet. Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer bei einem Druck von minimal 4 mbar entfernt. Das Einwiegen der Edukte erfolgte entweder auf einer Feinwaage mit einer Genauigkeit von ± 1 mg oder auf einer Analysewaage mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg. Proben für quantitative UV/Vis-Spektren wurden an einer Ultramikrowaage mit einer Genauigkeit von ± 0.1 μ g eingewogen.

Zur Reinigung der Rohprodukte kamen folgende Methoden zum Einsatz:

- für analytische Zwecke wurde Dünnschichtchromatographie auf DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ oder Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral Typ E der Firma Merck durchgeführt.
- für präparative Trennungen wurde Säulenchromatographie in Glassäulen unterschiedlicher Größe, in Abhängigkeit von der zu trennenden Substanzmenge und Anzahl der verschiedenen Fraktionen, durchgeführt. Dabei wurde Kieselgel der Firma Merck und Acros (Korngröße 0.040 - 0.063 oder 0.063 - 0.200 mm) oder neutrales oder basisches Aluminiumoxid der Firma Machery & Nagel verwendet.

- Bei flüssigen Produkten vor allem der Vorstufen erfolgte die Reinigung mittels fraktionierender Destillation im Feinvakuum.

4.2 Analytik

Für die analytischen Bestimmungen wurden folgende Methoden und Geräte verwendet:

Schmelzpunktbestimmung:

Stuart SMP 10 (Messbereich bis 250 °C)

NMR-Spektroskopie:

200 MHz: *Varian Mercury 200*

300 MHz: *Varian Vnmrs 300*

400 MHz: *Varian Inova 400, Varian Vnmrs 400*

600 MHz: *Varian Vnmrs 600*

IR-Spektroskopie:

Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System, Verwendung einer ATR-Einheit, Probe wird direkt auf die Probenzelle aufgetragen.

Optische Spektroskopie:

Messungen wurden in *Hellma* Präzisionsküvetten aus Quarzglas mit einer Schichtdicke von 10 mm durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden Uvasol-Lösungsmittel der Firma Merck.

UV/Vis-Spektroskopie:

Varian Cary 5000: Messungen von 200-3200 nm, Integrationszeit 0.100 s, Datenintervall 0.200 nm, Abtastrate 120 nm min⁻¹, Spektrale Bandbreite 0.200 nm. Temperierung der Proben erfolgt über ein *Varian Cary PCB 150 water peltier system*.

Bruins Instruments Omega 20: Messungen von 350-750 nm, Spaltbreite bei Messungen im UV-Bereich 0.350 mm, Spaltbreite bei Messungen im Vis-Bereich 0.200 mm, Datenintervall 0.200 nm

Fluoreszenzspektroskopie:

Perkin Elmer FS 3000, totalkorrigiert⁸, Anregungsspalt 5 nm, Detektionsspalt 5 nm, Verstärkung 10, Abtastrate 30 nm min⁻¹.

Varian Cary Eclipse, Detektor Hamamatsu R3896, Anregungsspalt 5.0 nm, Detektionsspalt 5.0 nm, Datenpunktabstand 0.20 nm, Integrationszeit 0.10 s, Detektorspannung variierend, meist 590 mV, Abtastrate 120 nm min⁻¹, Temperierung erfolgt im thermostatisierbaren 4-fach Küvettenhalter, Festproben wurden mit einem Varian Festprobenhalter mit einem Winkel von 45 ° gemessen.

Fluoreszenzquantenausbeuten:

Die Messung erfolgte nach der Betriebsanweisung zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten.^{119,120}

Massenspektrometrie

EI-, CI- und FIB-Messungen:

Messungen wurden an einem *Finnigan MAT 95* durchgeführt. Die Auflösung war bei Niederauflösung auf etwa 1000 und bei Hochauflösung auf etwa 5000 eingestellt. Je nach Methode wurden Massenbereiche von 40 bis 3040 u aufgenommen. Elektronenstoß Ionisation (EI) und Chemische Ionisation (CI) wurde bei einer Quelltemperatur von 250 °C und einer Elektronenenergie von 70 eV durchgeführt. Für EI Spektrenvergleiche diente die *NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library 02*

Für CI wird Isobutan als Reaktantgas bei einem Quellaußendruck von 2×10^{-4} bar verwendet. Direktverdampfungs-Proben (DEP/EI, DEP/CI) wurden auf einem Platinfaden von 20 bis 1600 °C mit einer Rate von 120 Grad/min geheizt, Direktinsertions-Proben (DIP/EI, DIP/CI) in einem Aluminiumtiegel von 20 bis 400 °C mit einer Rate von 60 Grad/min geheizt.

Fast Ion Bombardement-Proben (FIB) werden durch Beschuss mit 20 kV schnellen Cäsium-Ionen einer 2-Nitrobenzylalkohol (NBA) oder Glycerin (G) Matrix auf einem Kupfer-Target ionisiert. Atmosphärendruck Chemische Ionisation (APCI) wird an einem *Thermo Finnigan LTQ FT* durchgeführt. Die Auflösung ist auf 100 000 bei m/z 400 eingestellt. Je nach Methode werden Massenbereiche 100 bis 2000 u aufgenommen. Der Entladungsstrom beträgt 5 µA, die Verdampfungstemperatur 400°C, die Heizkapillarentemperatur 300°C.

ESI-Messungen:

Messungen wurden an einem *Thermo Finnigan LTQ FT* durchgeführt. Die Auflösung war auf 100.000 bei m/z 400 eingestellt. Je nach Methode wurden Massenbereiche von 50 bis 2000 u aufgenommen.

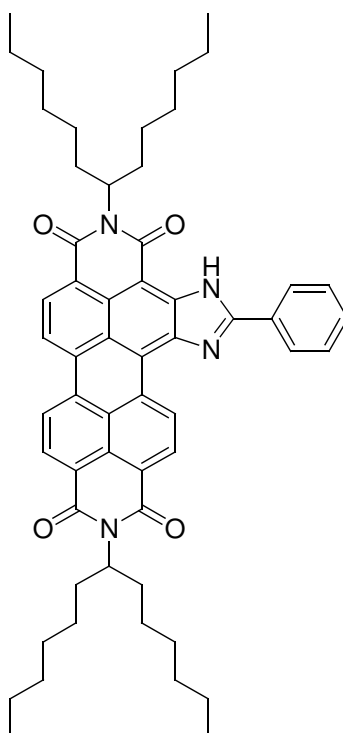
Elektrospray Ionisation (ESI) Messungen wurden an einer *IonMax* Ionenquelle mit ESI-Kopf durchgeführt. Die Spraykapillarenspeisung betrug 3 kV, die Heizkapillarentemperatur 200 °C und der Stickstoff Schießgasdruck 30 arb.

Elementaranalytik

Die molekulare Zusammensetzung von zu charakterisierenden Verbindungen erfolgt im Mikroanalytischen Labor an einem *vario EL cube* der Firma Elementar.

4.3 *Synthese und endgültige Strukturaufklärung der Perylenfarbstoffe mit lateraler heterocyclischer Ringerweiterung*

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (8)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**S-13**) (2.00 g, 2.65 mmol) und frisch gemörsertes Natriumamid (99 Proz. in kristallinen Plättchen, 2.00 g, 51.3 mmol) werden in Benzonitril (250 mL) suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung Blau. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2 N) und Chloroform (300 mL) ausgeschüttelt. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend zuerst im Rotationsverdampfer das Chloroform und dann im Feinvakuum das Benzonitril destillativ entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent gereinigt.

Als Vorlauf wird ein Gemisch aus Benzamid und Triphenyltriazin erhalten. Neben diesem Produkt entsteht auch noch 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-8,12-dihydro-5-phenylimidazolo[4,5-*h*]-15-phenylimidazolo[4',5':3,4]isochino[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,9,11(2H,10H)-tetraon und dessen Regioisomer (**9a** und **9b**) und 8,15-Bis-(1-hexylheptyl)phenanthra[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'ef'*]-2,5-diphenyl-1,6,10,15-tetrahydro-imidizo[4,5-*h*:4',5'-*h'*]diisochinolin-7,9,14,16-tetraon (**6**).

Bei langsamer Fällung aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol wird der Farbstoff als bronzefarbende und metallisch glänzender Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.62 g (70.1 %) metallisch glänzender, violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.85

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3411.7 m, 2954.8 m, 2923.5 s, 2855.2 m, 1689.1 s, 1656.0 s, 1640.3 s, 1623.0 s, 1591.7 s, 1534.8 w, 1486.6 w, 1455.4 w, 1432.6 w, 1396.1 w, 1375.6 w, 1342.4 s, 1332.0 s, 1305.6 m, 1257.4 m, 1219.9 w, 1179.1 w, 1090.9 m, 1054.9 m, 1016.0 m, 871.0 w, 807.6 m, 796.5 m, 748.1 m, 727.0 w, 684.0 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81-0.85 (m, 12H, CH_3), 1.23-1.40 (m, 32H, CH_2), 1.86-1.97 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.24-2.37 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.18-5.30 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.67-7.69 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.33-8.35 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.56-8.77 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.74 (d, $^3J = 8.2\text{Hz}$, 1H; CH_{aryl}), 11.52 ppm (s, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.6, 121.2, 122.7, 123.5, 126.5, 126.6, 127.7, 128.1, 129.1, 129.4, 130.4, 130.6, 131.1, 132.2, 134.7, 134.9, 135.2, 135.2, 138.7, 39.0, 139.2, 143.9, 157.3, 163.9, 164.9, 165.7 ppm.

COSY-NMR (CDCl_3): Kreuzsignale von CH_{aryl} bzw. $\text{CH}_{\text{perylene}}$ bei δ = (7.67, 8.34), (8.76, 10.74) ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 378.6 (9020), 396.9 (9210), 439.4 (13380), 463.6 (14700), 504.6 (15900), 541.9 (48120), 586.6 nm (92010).

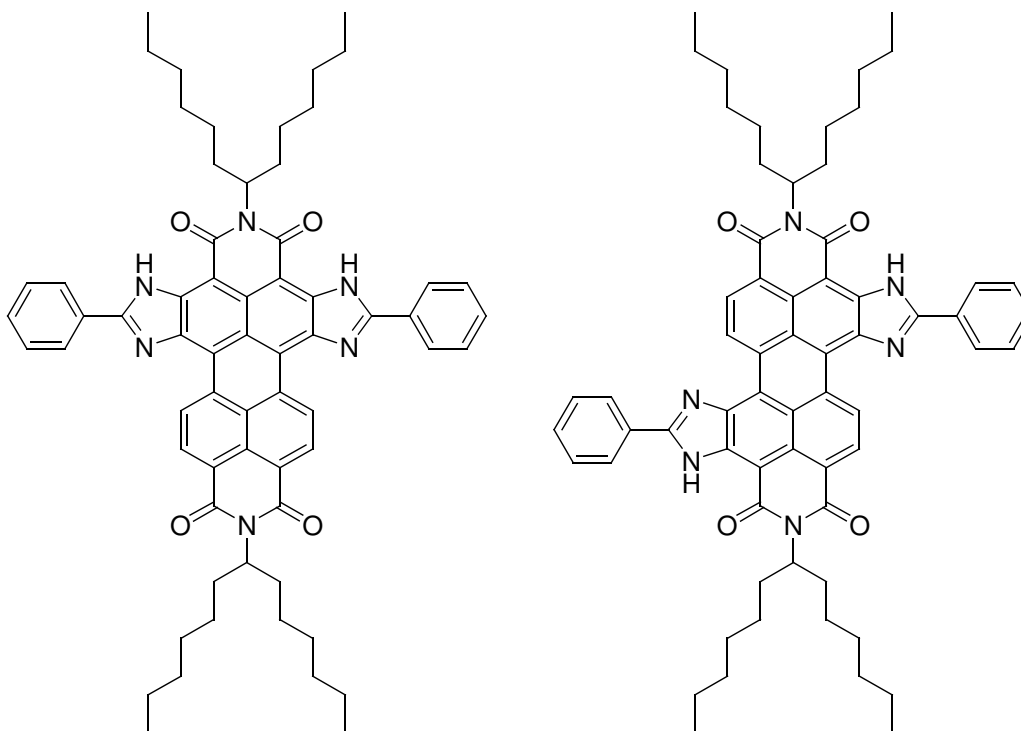
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 541.9 nm): (I_{rel}) = 599.3 (1.00), 651.5 nm (0.43).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 460 nm, $E_{460 \text{ nm}}$ = 0.0032/1 cm, CHCl₃, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

HRMS (C₅₇H₆₇N₄O₄):	ber.	m/z : 871.516;	
	gef.	m/z : 871.517.	Δ = +0.0010

C₅₇H₆₆N₄O₄ [871.2]:	ber.	C 78.59, H 7.64, N 6.43;
	gef.	C 78.49, H 7.78, N 6.55.

2,10-Bis(1-hexylheptyl)-8,12-dihydro-5-phenylimidazo[4,5-h]15-phenylimidazo[4',5':3,4]isochino[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,9,11(2H,10H)-tetraon und Regioisomer (9a, 9b)



Ausbeute: 0.080 g (4 %) schwarzer Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.88.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3316.7 m, 2950.3 m, 2920.1 s, 2852.0 m, 1672.9 s, 1616.9 s, 1586.9 s, 1532.3 w, 1487.0 w, 1453.1 w, 1436.5 w, 1401.4 w, 1339.6 m, 1332.0 s, 1299.4 w, 1267.0 w, 1232.4 w, 1184.3 w, 1109.1 w, 1058.6 m, 1000.6 m, 955.5 w, 895.7 w, 867.9 w, 815.0 w, 779.6 w, 758.2 m, 731.6 w, 687.6 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81-0.85 (m, 12H, CH_3), 1.14-1.47 (m, 32H, CH_2), 1.88-1.97 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.97-2.05 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.24-2.33 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.33-2.43 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$).

CH₂), 5.18-5.27 (m, 1H, α -CH), 5.27-5.36 (m, 1H, α -CH) 7.63-7.69 (m, 6H, CH_{aryl}), 8.29-8.38 (m, 4H, CH_{aryl}), 8.68-8.81 (m, 2H, CH_{perylene}), 10.93 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H; CH_{aryl}), 11.54 ppm (s, 2H, N-H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.0, 14.1, 22.6, 27.1, 27.2, 29.3, 29.7, 31.8, 32.5, 54.4, 121.0, 122.7, 124.0, 126.4, 126.8, 127.5, 127.6, 128.5, 129.4, 129.5, 130.7, 131.8, 132.9, 134.9, 142.6, 155.9, 156.0, 164.9, 165.5 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 388.6 (0.07), 413.0 (0.12), 452.6 (0.14), 481.0 (0.15), 514.4 (0.14), 547.2 (0.11), 589.6 (0.42), 640.6 nm (1.00).

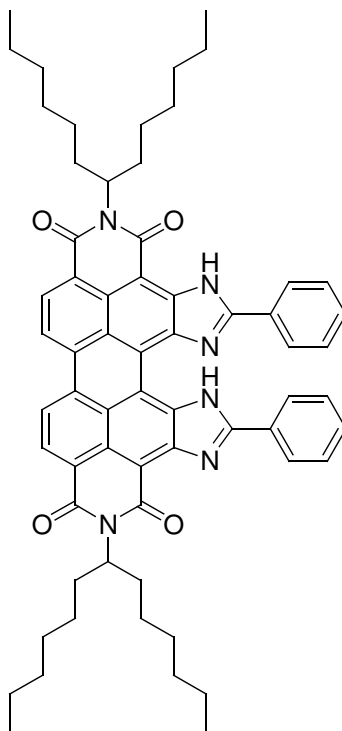
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 589.6 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 650.8 (1.00), 712.3 nm (0.32).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 465 nm, $E_{465 \text{ nm}}$ = 0.0015/1 cm, CHCl₃, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%) = 990.5 (24.6), 989.5 (63.3), 988.5 (91.2) [M^+ + H], 806.3 (19), 805.3 (20.4) [M^+ - C₁₃H₂₆], 624.5 (21.2), 623 (66.4), 622.4 (100) [M^+ - 2 C₁₃H₂₆].

HRMS (C₆₄H₇₁N₆O₄):	ber.	m/z : 987.554;	
	gef.	m/z : 987.552.	Δ = -0.0020

8,15-Bis-(1-hexylheptyl)phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f]-2,5-diphenyl-1,6,10,15-tetrahydro-imidizo[4,5-h:4',5'-h']diisochinolin-7,9,14,16-tetraon (**6**)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**S-13**) (0.100 g, 0.132 mmol) und Natriumamid (99 Proz. in kristallinen Plättchen, 0.100 g, 0.256 mmol) werden in Benzonitril (250 mL) suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung Blau. Nach 2.5 h wird das Reaktionsgemisch abkühlen lassen und die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure (2 N) beendet. Dies wird acht mal wiederholt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt dann als vereinigtes Gemisch.

Die vereinigten Phasen werden mit Chloroform extrahiert und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Zuerst im Rotationsverdampfer das Chloroform und dann im Feinvakuum das Benzonitril destillativ entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt.

Ausbeute: 0.236 g (22.6 %) grün-schwarzer Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.23.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3387.6 m, 2952.9 m, 2920.8 s, 2853.6 m, 1685.1 m, 1639.5 s, 1593.9 s, 1582.7 s, 1545.9 w, 1486.1 w, 1456.3 w, 1429.2 w, 1402.4 w, 1381.5 w, 1349.0 m, 1325.2 m, 1304.9 m, 1290.2 m, 1242.9 s, 1173.7 m, 1127.5 w, 1026.1 w, 974.3 w, 879.7 w, 839.5 w, 810.7 m, 774.0 w, 753.0 w, 728.1 w, 701.4 w, 684.8, 624.9 w cm^{-1} .

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.83 (t, 3J = 7.0 Hz, 12H, CH_3), 1.24-1.42 (m, 32H, CH_2), 1.93-2.02 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.28-2.39 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.26-5.33 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.49-7.54 (m, 4H, CH_{aryl}), 7.65-7.69 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.20-8.80 (m, 4H, CH_{aryl}), 8.69-8.80 (m, 4H, $\text{H}_{\text{perylene}}$), 18.13 ppm (s, 1H, N-H).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.1, 22.6, 27.2, 29.3, 29.4, 31.8, 32.5, 54.6, 54.9, 121.8, 124.4, 127.3, 128.6, 129.3, 132.2, 139.3, 163.9, 164.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 390.0 (0.15), 435.0 (0.23), 486.0 (0.11), 524.0 (0.12), 555.0 (0.17), 598.0 (0.52), 651.0 nm (1.00).

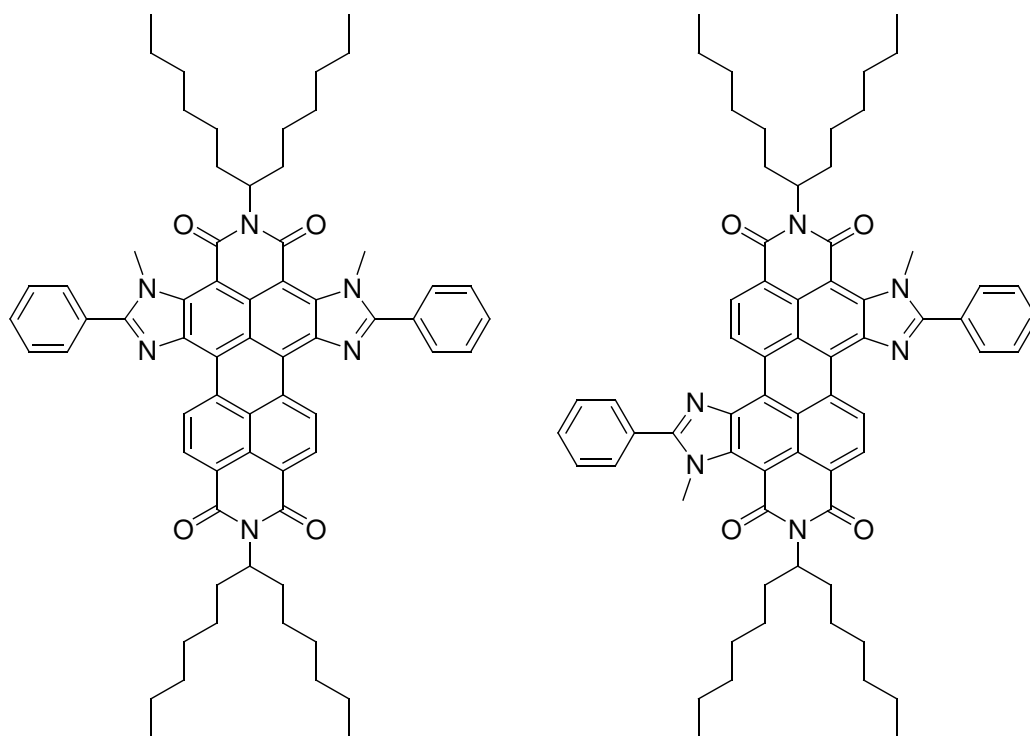
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 598.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 670.0 (1.00), 735.1 nm (0.33).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 598 nm, $E_{598 \text{ nm}}$ = 0.0249/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.80.

MS (DEI^+ / 70 eV): m/z (%) = 989.5 (9), 988.5 (37), 987.5 (82), 986.5 (100) [M^+], 805.4 (13), 624.1 (31), 623.1 (65), 622.1 (32), 594.1 (23).

$\text{C}_{64}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{O}_4$ [987.3]:
ber. C 77.86 %, H 7.15 %, N 8.51 %;
gef. C 77.83 %, H 7.08 %, N 8.47 %.

8,12-Bismethyl-2,10-bis(1-hexylheptyl)-8,12-dihydro-5-phenylimidazolo[4,5-*h*]15-phenylimidazolo[4',5':3,4]isochino[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,9,11(2*H*,10*H*)-tetron und Regioisomer (**13a**, **13b**)



2,10-Bis(1-hexylheptyl)-8,12-dihydro-5-phenylimidazolo[4,5-*h*]-15-phenylimidazolo[4',5':3,4]isochino[6',5',4':10,5,6]-anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,9,11(2*H*,10*H*)-tetraon und Regioisomer (**9a** und **9b**) (0.020 g, 0.020 mmol) wird in THF (25 mL) gelöst und anschließend mit einer wässrigen KOH-Lösung (10 Proz., 2.5 mL) versetzt. Es erfolgt Zugabe von Dimethylsulfat (0.3 mL, 3.16 mmol) und es wird 12 h bei 95 °C refluxiert. Es wird weiteres Dimethylsulfat (0.3 mL) zugegeben und weiter 12 h bei 95 °C refluxiert. Nach Beendigung der Reaktion erfolgt Zugabe von 2 N HCl-Lösung (50 mL). Der ausgefallene Farbstoff wird abfiltriert und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform als Eluent.

Ausbeute: 0.016 g (69 %) schwarzer Feststoff

Schmelzpunkt: ≥ 250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.69

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 409 (0.17), 467 (0.19), 492 (0.18), 537 (0.13), 582 (0.43), 634 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 537$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 646 (1.00), 711 nm (0.35).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm}} = 0.1367/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, *cis-Produkt*): δ = 0.77-0.82 (m, 12H, CH_3), 1.18-1.47 (m, 32H, CH_2), 1.88-1.99 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.30-2.42 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.96 (s, 6H, *cis-N-CH*₃), 5.13-5.22 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.60-7.65 (br, 3H, CH_{aryl}), 7.91 (s, 2H, CH_{aryl}), 8.60 (d, $^3J = 12.6$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 10.65 ppm (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, CH_{aryl}).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, *trans-Produkt*): δ = 0.77-0.82 (m, 12H, CH_3), 1.18-1.47 (m, 32H, CH_2), 1.88-1.99 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.30-2.42 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.87 (s, 6H, *trans-N-CH*₃), 5.22-5.33 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.65-7.75 (br, 3H, CH_{aryl}), 8.12 (s, 2H, CH_{aryl}), 8.60 (d, $^3J = 12.6$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 10.65 ppm (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, CH_{aryl}).

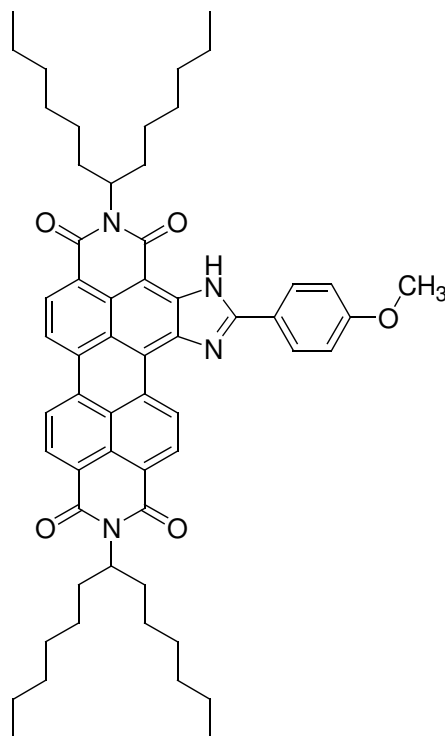
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.9, 22.9, 27.3, 27.4, 27.6, 29.5, 29.6, 29.7, 32.1, 32.1, 32.8, 32.8, 38.8, 39.2, 54.7, 54.9, 55.1, 76.9, 120.9, 123.9, 124.7, 125.1, 126.8, 126.9, 128.5, 129.2, 129.2, 129.5, 129.5, 130.5, 130.8, 131.3, 134.6, 134.9, 142.7, 143.6, 161.8, 162.3 ppm.

MS (DEI^+ , 70 eV): m/z (%): 1018.8 (7.7), 1017.8 (28.8), 1016.8 (73.9), 1015.8 (100.0) [M^+], 1014.8 (5.6), 1013.8 (5.1), 835.1 (5.2), 834.1 (11.7), 833.1 (11.5) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 652.6 (10.5), 651.6 (31.6), 650.6 (46.0) [$M^+ - 2 \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

4.4 *Synthese lateral heterocyclisch erweiterter Perylenfarbstoffe mit unterschiedlichen Resten*

4.4.1 *Farbstoffe mit Variation des optischen Verhaltens*

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-methoxyphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**14**)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**S-13**) (0.400 g, 0.530 mmol) und Natriumamid (95 proz. Pulver, 0.400 g, 10.3 mmol) werden in Anisolnitril (16 g) bei 90 °C gelöst und anschließend auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung Blau. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt. Das Anisolnitril wird im Feinvakuum ($p < 1 \times 10^{-1}$ mbar) abdestilliert. Anschließend wird mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2 N) und Chloroform (300 mL) ausgeschüttelt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und säulenchromato-

graphisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) gereinigt. Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.232 g (48.5 %) schwarz-violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.80.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3411.8 m, 2951.8 m, 2921.6 s, 2853.3 m, 1687.4 s, 1654.2 s, 1638.8 s, 1622.0 s, 1608.2 s, 1591.2 s, 1489.7 w, 1466.1 w, 1433.9 w, 1411.8 w, 1393.2 w, 1373.5 w, 1342.3 s, 1329.9 s, 1301.5 m, 1250.6 s, 1219.4 w, 1172.3 w, 1120.0 w, 1058.3 w, 1029.0 w, 840.2 w, 832.2 m, 809.0 m, 749.2 m, 726.8 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81-0.85 (m, 12H, CH_3), 1.23-1.40 (m, 32H, CH_2), 1.86-1.97 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.24-2.37 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.99 (s, 3H, CH_3), 5.18-5.30 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.14 (d, $^3J=8.8\text{Hz}$, 2H, CH_{aryl}), 8.22 (d, $^3J=8.7\text{Hz}$, 2H, CH_{aryl}), 8.38-8.68 (m, 6H, $\text{H}_{\text{perylene}}$), 10.57 (d, $^3J=8.1\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.30 ppm (s, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.6, 114.8, 120.5, 120.8, 122.3, 123.3, 126.2, 126.5, 129.0, 129.5, 130.2, 134.8, 144.0, 157.2, 162.9, 163.8, 164.7, 164.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 380.0 (7610), 399.0 (7490), 465.1 (15670), 482.1 (19760), 511.8 (16310), 548.1 (41130), 592.7 nm (73520).

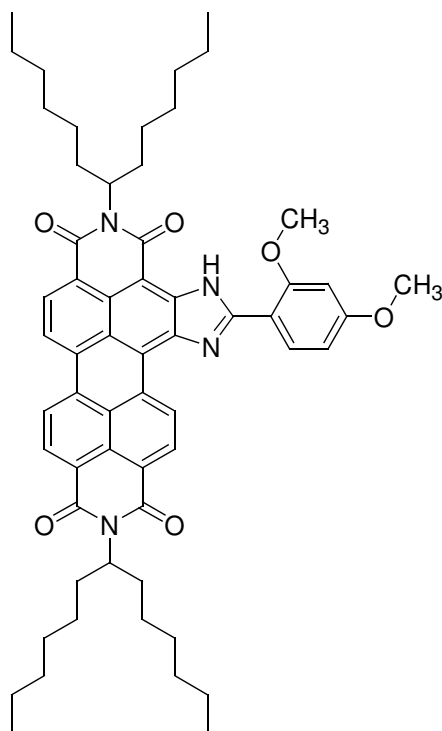
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 546\text{ nm}$): λ_{max} (I_{rel}) = 611.4 (1.00), 663.0 nm (0.57).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 546\text{ nm}$, $E_{546\text{ nm}} = 0.01048/1\text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS (C₅₈H₆₉N₄O₅): ber. *m/z*: 901.528;
gef. *m/z*: 901.530. $\Delta = -0.0020$

C₅₈H₆₈N₄O₅ [901.2]: ber. C 77.30, H 7.61, N 6.22;
gef. C 77.34, H 7.78, N 6.09.

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(2,4-bismethoxyphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (15)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**S-13**) (0.200 g, 0.265 mmol) und Natriumamid (95 proz. Pulver, 0.200 g, 5.13 mmol) werden in 2,4-Bismethoxybenzonitril (10 g) bei 100 °C gelöst und anschließend auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung Blau. Nach 4.5 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2 N) und Chloroform (300 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und dann von Chloroform befreit und anschließend wird im Feinvakuum ($p < 1 \times 10^{-1}$ mbar) 2,4-

Dimethoxybenzonitril destillativ entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.080 g (32.4 %) schwarz-violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.38.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3425.1 m, 2954.9 m, 2923.4 s, 2855.9 m, 1690.6 s, 1638.9 s, 1608.6 s, 1591.4 s, 1571.5 w, 1534.2 m, 1484.8 w, 1465.9 m, 1434.1 w, 1415.1 w, 1393.7 w, 1373.5 w, 1343.2 s, 1305.3 w, 1290.9 w, 1280.1 w, 1252.0 s, 1218.3 w, 1178.4 w, 1121.2 w, 1061.6 w, 1019.1 w, 871.5 w, 840.1 w, 807.9 m, 749.7 m, 727.4 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.77-0.87 (m, 12H, CH_3), 1.17-1.43 (m, 32H, CH_2), 1.81-1.98 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.40 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 4.15 (s, 3H, OCH_3), 5.15-5.30 (m, 2H, CH-N), 6.61 (d, 3J = 1.8 Hz, 2H, CH_{aryl}), 6.80 (d, 3J = 9.1 Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.50-8.79 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.60-10.72 (br, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 12.13-12.24 ppm (br, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.9, 27.3, 29.5, 32.0, 32.7, 54.8, 56.0, 56.5, 98.9, 106.8, 109.8, 121.2, 122.4, 123.6, 126.3, 126.9, 129.4, 130.2, 130.5, 133.2, 135.0, 135.4, 143.7, 159.9, 164.5, 165.4 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 396.9 (0.14), 464.3 (0.29), 491.4 (0.37), 560.3 (0.62), 603.5 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 560 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 634.2 (1.00), 684.6 nm (0.66).

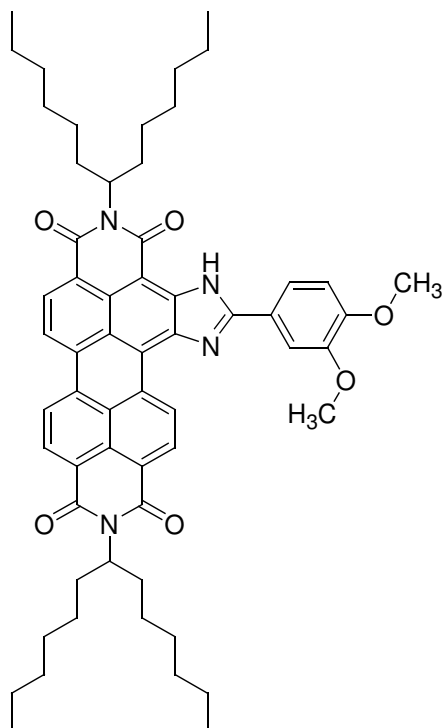
Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 560 nm, $E_{560 \text{ nm}}$ = 0.0109/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit

$\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS (C₅₉H₇₀N₄O₆): ber. m/z : 930.5295;
gef. m/z : 930.5289. $\Delta = -0.0006$

C₅₉H₇₀N₄O₆ [931.2]: ber. C 76.10, H 7.58, N 6.02;
gef. C 75.15, H 7.32, N 5.92.

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(3,4-bismethoxyphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (16)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**S-13**) (0.240 g, 0.317 mmol) und Natriumamid (95 proz. Pulver, 0.200 g, 5.13 mmol) werden in 3,4-Bismethoxybenzonitril (10 g) bei 100 °C gelöst und anschließend auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung Blau. Nach 4.5 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und es wird im Feinvakuum ($p < 1 \times 10^{-1}$ mbar) 3,4-Dimethoxybenzonitril destillativ

entfernt. Der Rückstand wird mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2 N) und Chloroform (300 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und dann vom Chloroform befreit.

Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.118 g (39.9 %) schwarz-violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.38.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3407.1 m, 3079. w, 2953.5 m, 2923.0 vs, 2852.4 s, 1693.3 vs, 1653.4 s, 1635.2 s, 1617.2 s, 1591.7 s, 1591.2 s, 1497.4 vs, 1457.4 w, 1434.2 m, 1411.7 m, 1393.4 w, 1376.0 w, 1339.3 vs, 1273.6 m, 1248.8 vs, 1219.1 w, 1139.3 w, 1122.5 w, 1063.9 w, 1025.6 w, 975.8 w, 872.9 w, 843.1 w, 809.9 m, 767.7 w, 749.1 m, 727.3 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.78-0.85 (m, 12H, CH_3), 1.17-1.44 (m, 32H, CH_2), 1.83-1.98 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.34 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.04 (s, 3H, OCH_3), 4.11 (s, 3H, OCH_3), 5.15-5.28 (m, 2H, $\alpha\text{-CH-N}$), 7.07 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.78-7.87 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.44-8.75 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.63-10.68 (br, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.35 ppm (s, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 22.8, 27.2, 27.3, 27.4, 32.5, 32.7, 32.8, 54.8, 54.9, 56.5, 56.5, 103.4, 104.2, 111.6, 121.0, 121.3, 121.5, 122.7, 123.6, 126.6, 126.8, 129.4, 130.6, 144.3, 150.0, 153.0, 157.7, 164.1, 165.3, 166.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 500.9 (0.29), 549.4 (0.58), 593.7 (1.00).

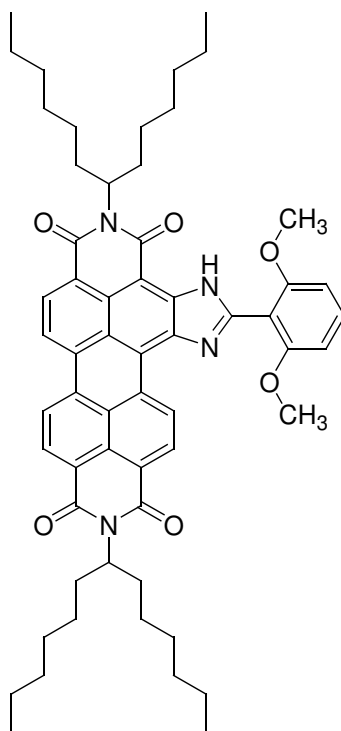
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 549 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 614.8 (1.00), 665.7 (0.61).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{exc} = 549 \text{ nm}$, $E_{549 \text{ nm}} = 0.0082/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS ($\text{C}_{59}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_6$): ber. m/z : 930.5295;
gef. m/z : 930.5284. $\Delta = -0.0011$

$\text{C}_{59}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_6$ [931.2]: ber.C 76.10, H 7.58, N 6.02;
gef.C 75.66, H 7.38, N 5.90.

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(2,6-bismethoxyphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (17)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**S-13**) (0.300 g, 0.397 mmol) und Natriumamid (95 proz. Pulver, 0.300 g, 7.69 mmol) werden in 2,6-Bismethoxybenzonitril (10 g) bei 100 °C gelöst und anschließend auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung Blau. Nach 4.5 h wird das Reaktionsgemisch

wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2 N) und Chloroform (300 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird vom Chloroform befreit und anschließend wird im Feinvakuum ($p < 1 \times 10^{-1}$ mbar) 2,6-Dimethoxybenzonitril destillativ entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt.

Ausbeute: 0.026 g, noch mit Triazinnebenprodukt und 2,6-Bismethoxybenzonitril verunreinigt

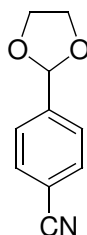
R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.19

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 378.6 (0.17), 397.6 (0.16), 455.0 (0.24), 484.0 (0.27), 551.0 (0.63), 595.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 551 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 620.9 (1.00), 670.3 nm (0.59).

HRMS ($\text{C}_{59}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_6$): ber. m/z : 930.5295;
gef. m/z : 930.5296. $\Delta = 0.0001$

*4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzonitril*³⁸ (**18**)



Eine Lösung von Cyanobenzaldehyd (15.6 g, 0.119 mol) in Toluol (150 mL) wurde mit Ethylenglycol (47.2 mL, 0.476 mmol) und einer Spatelspitze 4-Toluolsulfonsäuremonohydrat versetzt und 20 h lang unter Rückfluss an einem Wasserabscheider gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird zuerst mit einer wässrigen NaHCO_3 -Lösung (5%, 50 mL) und anschließend mit zweimal Wasser (30 mL) ausgeschüttelt. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel

destillativ entfernt und man erhält ein nahezu farbloses Öl, welches bei Raumtemperatur langsam als Feststoff auskristallisierte.

Ausbeute: 19.7 g (94.7 %) weißer, hygroskopischer Feststoff

Schmelzpunkt: 41 - 42 °C

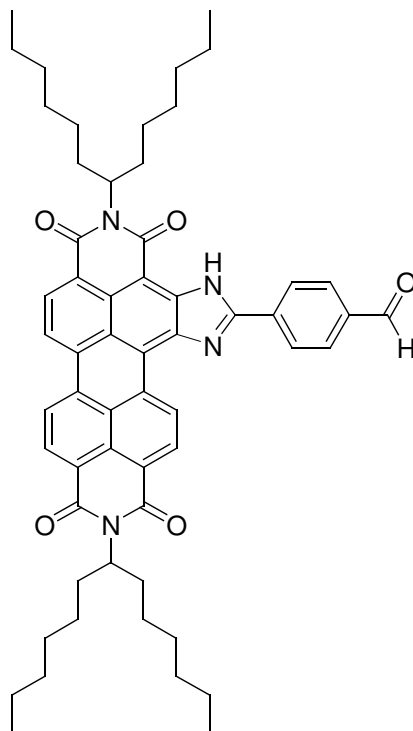
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 3.98-4.12 (m, 4H, OCH₂CH₂), 5.82 (s, 1H, OCH), 7.53 - 7.59 (m, 2H, CH_{aryl}), 7.61-7.68 (m, 2H, CH_{aryl}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 65.6, 102.6, 113.1, 118.8, 127.4, 132.4, 143.3

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%): 176.1 (3.2), 175.1 (28.7), 174.1 (100) [M^+ -H], 131.1 (4.0), 130.1 (34.8) [M^+ -C₂H₄O], 103.2 (16.3), 102.1 (15.1) [M^+ -C₃H₄O₂]

HRMS (C₁₀H₉O₂N):	ber. m/z :	175.0633	
	gef. m/z :	175.0612	Δ = -0.0021

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-formylphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (20)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**S-13**) (0.200 g, 0.265 mmol) und Natriumamid (95 proz. Pulver, 0.200 g, 5.13 mmol) werden in 4-[1,3]Dioxolan-2-ylbenzonitril (**18**) (5 g) auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung Blau. Nach 5 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt. Überschüssiges 4-[1,3]Dioxolan-2-ylbenzonitril wird im Feinvakuum abdestilliert. Anschließend wird mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2 N) und Chloroform (300 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird vom Chloroform befreit. Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt.

Es erfolgt im Anschluss die sofortige Entschützung des Aldehyds durch Lösen des Farbstoffs in THF (100 mL) und Zugabe von einem Gemisch aus Salzsäure (2 N) und Eisessig (1:1, 100 mL). Es wird 8 h refluxiert. Dann erfolgt Abtrennung der organischen Phase, Trocknung über Magnesiumsulfat und destillative Entfernung des Lösungsmittels.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.057 g (23.7 %) schwarz-violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.15.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3291.4 br, 2952.7 m, 2920.2 s, 2853.1 s, 1699.9 s, 1681.1 vs, 1649.8 s, 1637.0 s, 1611.5 m, 1592.2 vs, 1575.7 m, 1537.8 w, 1495.4 w, 1465.8 w, 1436.5 w, 1414.0 w, 1388.0 w, 1340.6 vs, 1305.4 m, 1259.1 m, 1213.4 m, 1172.8 w, 1122.8 w, 1060.1 w, 1015.9 w, 967.4 w, 871.2 vw, 845.7 w, 813.9 m, 753.8 m, 729.6 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.76-0.89 (m, 12H, CH_3), 1.15-1.42 (m, 32H, CH_2), 1.84-1.96 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.36 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.16-5.31 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 8.17 (d, $^3J=8.3$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.50-8.58 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.61-8.87 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.18 (s, 1H, CHO), 10.78 (d, $^3J=8.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.68 ppm (s, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 22.8, 25.4, 27.2, 27.3, 29.5, 32.0, 32.0, 32.7, 54.9, 121.7, 123.2, 124.0, 127.0, 127.2, 128.5, 129.4, 130.7, 130.7, 131.1, 133.6, 134.9, 138.6, 138.6, 143.8, 191.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 393.0 (15240), 440.0 (12800), 464.0 (12800), 508.0 (14100), 546.4 (42850), 591.6 nm (813450).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 546.4$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 599.6 (1.00), 653.7 (0.41), 715.8 nm (0.09).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 546.4$ nm, $E_{546.4 \text{ nm}} = 0.0156/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

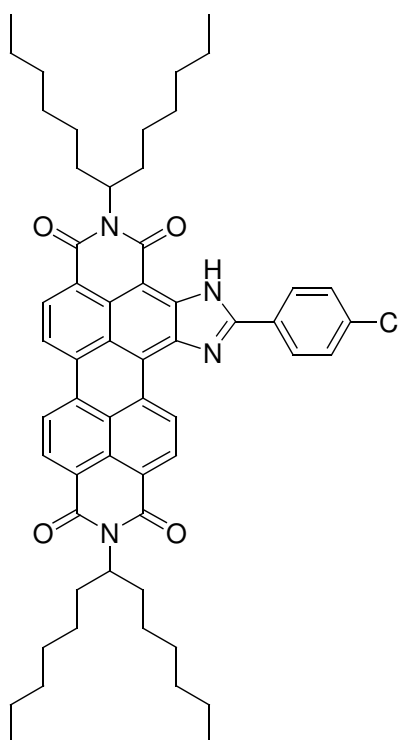
MS (DEI^+ , 70 eV): m/z (%): 901.2 (21.3), 900.2 (61.7), 899.2 (93.1) [M^+], 718.7 (11.6), 717.7 (29.2), 716.7 (32.1) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 536.2 (22.8), 535.3 (69.3), 534.1 (100) [$M^+ - 2 \text{C}_{13}\text{H}_{27}$].

HRMS (C₅₈H₆₆N₄O₅): ber. m/z : 898.5033;
 gef. m/z : 898.5029. $\Delta = -0.0004$

C₅₈H₆₆N₄O₅ [899.2]: ber.C 76.10, H 7.58, N 6.02;
 gef.C 75.66, H 7.38, N 5.90.

4.4.2 Farbstoffe mit Ankergruppen für Folgereaktionen

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-chlorphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (21)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**S-13**) (0.500 g, 0.662 mmol) und Natriumamid (95 proz. Pulver, 0.500 g, 12.8 mmol) werden in 4-Chlorbenzonitril (20 g) suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung Blau. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2 N) und Chloroform (300 mL) ausgeschüttelt. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet

und anschließend zuerst mit dem Rotationsverdampfer das Chloroform und dann im Feinvakuum das 4-Chlorbenzonitril destillativ entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (2:1) als Eluent gereinigt.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.117 g (19.5 %) violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/*iso*-Hexan 3:1) = 0.65.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410.8 w, 3267.6 br, 2953.7 m, 2922.8 vs, 2854.5 s, 2361.8 m, 2336.9 m, 1690.2 vs, 1655.5 s, 1641.0 s, 1623.7 s, 1592.0 vs, 1532.0 w, 1484.1 w, 1466.6 m, 1435.4 w, 1412.1 m, 1343.2 vs, 1331.9 vs, 1256.6 m, 1220.3 w, 1179.9 w, 1093.9 m, 1013.8 m, 871.0 w, 811.0 m, 772.9 w, 750.2 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (q, $^3J=7.0$ Hz, 12H, CH_3), 1.10-1.47 (m, 32H, CH_2), 1.82-2.01 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.18-2.38 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.10-5.31 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.61 (d, $^3J=8.5$ Hz, 1H, CH_{aryl}), 8.21 (d, $^3J=7.9$ Hz, 1H, CH_{aryl}), 8.45 (d, 1H, $^3J=7.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.49-8.74 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.57 (d, $^3J=8.1$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.42 ppm (s, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 22.8, 27.3, 29.5, 32.0, 32.7, 54.9, 103.8, 104.5, 121.3, 122.9, 123.3, 123.7, 126.7, 126.7, 126.8, 129.1, 129.3, 130.0, 130.7, 131.4, 131.7, 132.4, 134.7, 135.3, 138.8, 139.0, 139.2, 143.8, 156.2, 164.0, 164.9, 165.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 380.0 (0.14), 397.8 (0.13), 441.0 (0.18), 465.4 (0.19), 504.8 (0.19), 543.2 (0.52), 588.2 nm (1.00).

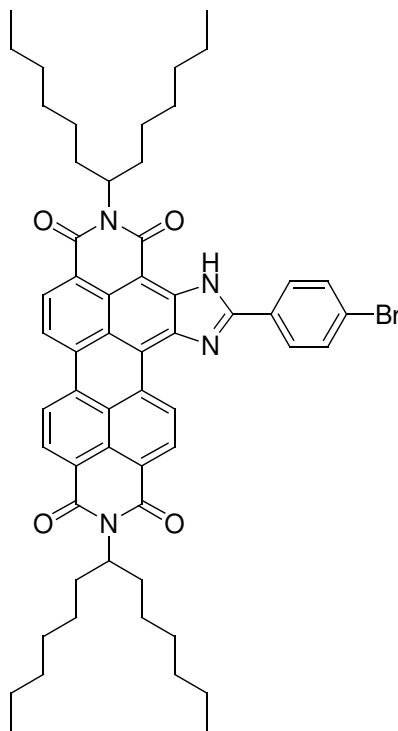
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 543.3 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 597.0 (1.00), 648.8 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{exc} = 543.3 \text{ nm}$, $E_{543.3 \text{ nm}} = 0.0129/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz **S-13** mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS ($\text{C}_{57}\text{H}_{65}^{35}\text{ClN}_4\text{O}_4$): ber. m/z : 904,4694;
gef. m/z : 904.4692. $\Delta = -0.0002$

$\text{C}_{57}\text{H}_{65}\text{ClN}_4\text{O}_4$ [905.6]: ber. C 75.60, H 7.23, N 6.19;
gef. C 74.31, H 7.14, N 6.17.

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-bromphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (22)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**S-13**) (0.100 g, 0.264 mmol) und Natriumamid (95 proz. Pulver, 0.100 g, 2.56 mmol) werden in *p*-Bromobenzonitril (10 g) suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die

entstandene Lösung Blau. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2 N) und Chloroform (300 mL) ausgeschüttelt. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend zuerst mit dem Rotationsverdampfer das Chloroform und dann im Feinvakuum das 4-Bromobenzonitril destillativ entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt.

Als erste Fraktion wird **26a** und **26b**, das mit 2,4,6-Tris-(4-bromophenyl)-[1,3,5]triazin verunreinigt ist, erhalten, die zweite Fraktion stellt **22** dar.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.097 g (77 %) violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.80.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3407.7 m, 2952.5 m, 2923.3 s, 2854.8 m, 1690.2 s, 1641.2 s, 1623.1 s, 1591.6 s, 1531.7 w, 1481.0 w, 1467.0 w, 1434.22.6 w, 1411.3 w, 1387.0 w, 1343.7 s, 1331.0 s, 1255.4 m, 1219.6 w, 1179.8 w, 1119.8 w, 1071.9 w, 1008.7 m, 871.3 w, 809.0 m, 772.0 w, 748.5 m, 724.1 w, 596.2 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81-0.89 (m, 12H, CH_3), 1.22-1.39 (m, 32H, CH_2), 1.87-1.97 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.25-2.36 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.18-5.31 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.81-7.83 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.23-8.25 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.65-8.84 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.78 (d, $^3J = 8.2\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.52 ppm (s, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.6, 121.4, 122.8, 123.7, 126.7, 126.7, 127.0, 127.2, 129.1, 129.2, 132.8, 143.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 378.9 (9540), 399.0 (8870), 441.3 (14070), 465.0 (15440), 505.8 (14950), 542.9 (46580), 587.5 nm (89370).

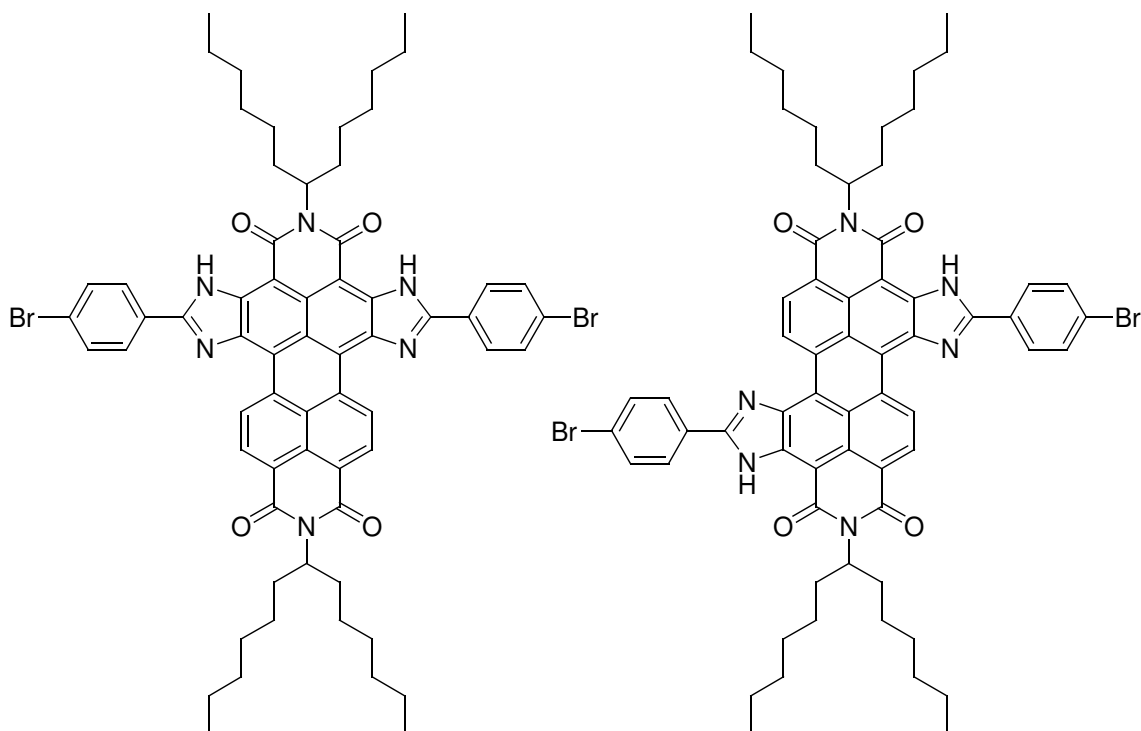
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 542 \text{ nm}$): λ_{max} (I_{rel}) = 599.8 (1.00), 653.5 nm (0.42).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 495 \text{ nm}$, $E_{495 \text{ nm}} = 0.0053/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS ($\text{C}_{57}\text{H}_{65}^{79}\text{BrN}_4\text{O}_4$): ber. m/z : 950.431;
gef. m/z : 950.429. $\Delta = -0.0020$

$\text{C}_{57}\text{H}_{65}\text{BrN}_4\text{O}_4$ [950.1]: ber. C 72.06, H 6.90, N 5.90;
gef. C 71.79, H 6.73, N 5.88.

*2,10-Bis(1-hexylheptyl)-8,12-dihydro-5-(4-bromphenyl)imidazo[4,5-*h*]-15-(4-bromphenyl)imidazo[4',5':3,4]isochino[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,9,11(2*H*,10*H*)-tetraon und Regioisomer (**26a** und **26b**)*



Ausbeute: in Spuren, mit 2,4,6-Tris-(4-bromophenyl)-[1,3,5]triazin verunreinigt

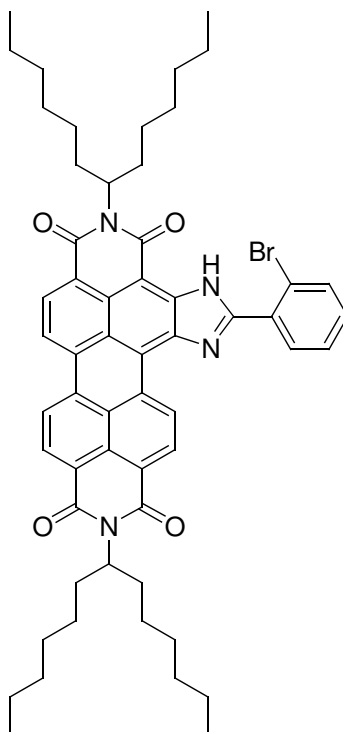
R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.90.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 389.4 (0.30), 413.4 (0.34), 483.6 (0.35), 516.8 (0.38), 541.0 (0.28), 588.0 (0.58), 640.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 649.1 (1.00), 711.8 nm (0.35).

MS (DEI^+ , 70 eV): m/z (%): 1145.4 [M^+]

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(2-bromphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (23)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (S-13) (0.150 g,

0.199 mmol) und Natriumamid (95 proz. Pulver, 0.150 g, 3.85 mmol) werden in *o*-Bromobenzonitril (10 g) suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung Blau. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2 N) und Chloroform (300 mL) ausgeschüttelt. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend zuerst mit dem Rotationsverdampfer das Chloroform und dann im Feinvakuum das 2-Bromobenzonitril destillativ entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent gereinigt.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.091 g (48.4 %) violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: 225-226 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.80.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3376.1 w, 2954.6 m, 2922.6 s, 2854.6 m, 2361.8 w, 2338.0 w, 1689.6 vs, 1639.3 vs, 1622.0 s, 1590.9 vs, 1507.7 w, 1485.9 w, 1444.6 m, 1411.1 w, 1394.8 w, 1376.0 w, 1331.8 s, 1307.3 w, 1252.8 m, 1220.5 w, 1194.6 w, 1178.3 w, 1106.2 w, 1081.5 w, 1024.1 w, 871.7 m, 840.2 w, 809.8 s, 770.9 m, 748.3 s, 726.8 m cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.80-0.93 (m, 12H, CH₃), 1.18-1.48 (m, 32H, CH₂), 1.83-2.02 (m, 4H, β -CH₂), 2.20-2.43 (m, 4H, β -CH₂), 5.15-5.35 (m, 2H, α -CH), 7.52 (t, ³ J =7.6 Hz, 1H, CH_{aryl}), 7.69 (t, ³ J =7.6 Hz, 1H, CH_{aryl}), 7.87 (d, ³ J =7.6 Hz, 1H, CH_{aryl}), 8.60-8.88 (m, 6H, CH_{perylene}), 10.79 (d, ³ J =7.8 Hz, 1H, CH_{perylene}), 12.41 ppm (s, 1H, N-H).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 380.3 (9280), 397.1 (10070), 438.8 (13350), 461.2 (13030), 505.5 (16430), 542.9 (47470), 588.1 nm (86950).

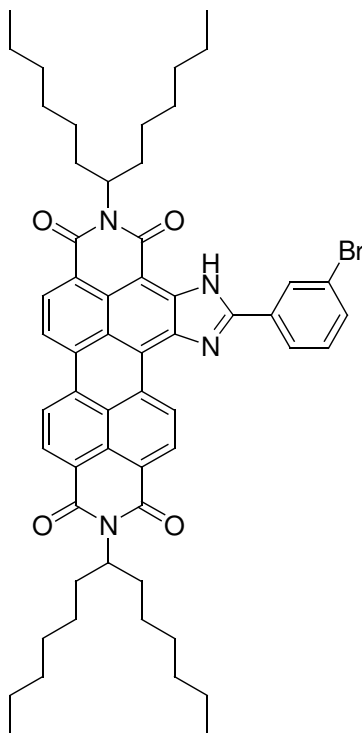
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 542 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 601.5 (1.00), 654.1 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{exc} = 542 \text{ nm}$, $E_{542 \text{ nm}} = 0.0970/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS ($\text{C}_{57}\text{H}_{65}^{79}\text{BrN}_4\text{O}_4$): ber. m/z : 948.4189;
gef. m/z : 948.4154. $\Delta = -0.0035$

$\text{C}_{57}\text{H}_{65}\text{BrN}_4\text{O}_4$ [950.1]: ber. C 72.06, H 6.90, N 5.90;
gef. C 71.91, H 6.76, N 5.67.

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(3-bromphenyl)-imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (24)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**S-13**) (0.200 mg, 0.265 mmol) und Natriumamid (95 proz. Pulver, 0.200 g, 5.13 mmol) werden in *m*-Bromobenzonitril (10 g) suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die

entstandene Lösung Blau. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2 N) und Chloroform (300 mL) ausgeschüttelt. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend zuerst mit dem Rotationsverdampfer das Chloroform und dann im Feinvakuum das 3-Bromobenzonitril destillativ entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent gereinigt.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.107 g (42.4 %) violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.80.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.74-0.87 (m, 12H, CH_3), 1.13-1.45 (m, 32H, CH_2), 1.82-2.00 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.37 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.14-5.31 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.53 (t, $^3J=7.9$ Hz, 1H, CH_{aryl}), 7.77 (ddd, $^3J=8.0$ Hz, $^4J=1.8$ Hz, $^4J=0.8$ Hz, 1H, CH_{aryl}), 8.25 (d, $^3J=7.6$ Hz, 1H, CH_{aryl}), 8.50-8.81 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.64 (d, $^3J=8.2$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.48 ppm (s, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.8, 27.2, 29.5, 31.8, 32.0, 32.7, 54.9, 121.5, 123.0, 123.8, 123.8, 125.7, 125.8, 126.5, 126.8, 129.9, 129.3, 1230.4, 130.6, 131.0, 131.2, 132.6, 134.8, 135.2, 135.5, 139.0, 139.2, 143.7, 155.8, 164.0, 165.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 378.6 (0.10), 399.1 (0.10), 437.2 (0.13), 461.4 (0.13), 504.6 (0.16), 542.7 (0.51), 587.4 nm (1.00).

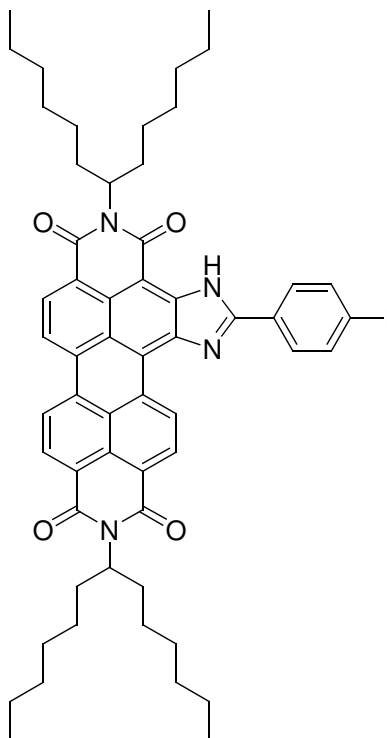
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 542$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 595.8 (1.00), 648.8 nm (0.42).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 542$ nm, $E_{542 \text{ nm}} = 0.0068/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.99$

HRMS (C₅₇H₆₅⁷⁹BrN₄O₄): ber. m/z : 948.4189;
 gef. m/z : 948.4177. $\Delta = -0.0012$

C₅₇H₆₅BrN₄O₄ [950.1]: ber. C 72.06, H 6.90, N 5.90;
 gef. C 70.99, H 6.72, N 5.54.

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-iodphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (25)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**S-13**) (0.300 g, 0.397 mmol) und Natriumamid (95 proz. Pulver, 0.300 g, 7.69 mmol) werden in 4-Iodbenzonitril (5 g) suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Währenddessen verfärbt sich die entstandene Lösung Blau. Nach 4.5 h wird das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt und mit einem 1:1-Gemisch aus HCl-Lösung (2 N) und Chloroform (300 mL) ausgeschüttelt. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend zuerst mit dem Rotationsverdampfer

das Chloroform und dann im Feinvakuum das *p*-Iodobenzonitril destillativ entfernt. Dabei zeigt sich, dass das Rohprodukt noch mit elementarem Iod aus der Zersetzung von 4-Iodobenzonitril verunreinigt ist. Zur Entfernung wird es in Chloroform aufgenommen und mit einer gesättigten Natriumhydrogensulfidlösung ausgeschüttelt und anschließend das Chloroform entfernt.

Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent gereinigt.

Ausbeute: 0.038 g (9.6 %) violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/*iso*-Hexan 3:1) = 0.65.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3408.4 w, 2952.7 m, 2923.0 vs, 2854.8 s, 1691.1 vs, 1654.6 s, 1642.0 vs, 1623.5 s, 1590.4 vs, 1528.3 w, 1480.6 w, 1466.2 w, 1434.2 w, 1411.3 w, 1385.6 w, 1344.4 vs, 1331.2 vs, 1255.4 m, 1219.5 w, 1185.5 w, 1120.5 w, 1104.5 w, 1054.1 w, 1006.1 m, 953.5 w, 871.0 w, 842.6 w, 832.6 w, 810.2 m, 750.0 m, 725.6 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.81 (q, ³*J*=6.9 Hz, 12H, CH₃), 1.17-1.43 (m, 32H, CH₂), 1.84-1.96 (m, 4H, β -CH₂), 2.202.36 (m, 4H, β -CH₂), 5.14-5.31 (m, 2H, α -CH), 7.97-8.05 (m, 4H, CH_{aryl}), 8.54 (d, ³*J*=7.8 Hz, 1H, CH_{perylene}), 8.58-8.79 (m, 4H, CH_{perylene}), 10.66 (d, ³*J* =8.1 Hz, 1H, CH_{perylene}), 11.47 ppm (s, 1H, N-H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 22.8, 27.2, 27.4, 29.5, 32.0, 32.0, 32.6, 32.7, 32.8, 54.9, 121.5, 123.0, 123.4, 123.8, 126.8, 126.9, 127.8, 129.2, 129.4, 130.9, 131.5, 134.9, 135.4, 138.9, 143.8, 156.5, 164.0, 165.1, 165.9 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 381.0 (11060), 398.8 (9770), 443.1 (15750), 468.0 (17450), 507.0 (15440), 544.2 (46640), 589.5 nm (89680).

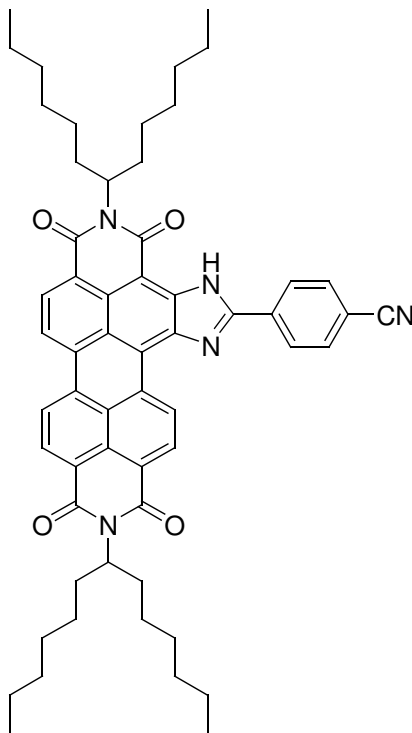
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 545 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 599.1 (1.00), 651.7 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{exc} = 545 \text{ nm}$, $E_{543.3 \text{ nm}} = 0.0800/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS ($\text{C}_{57}\text{H}_{66}^{127}\text{IN}_4\text{O}_4$): ber. m/z : 997.4129;
 gef. m/z : 997.4132. $\Delta = + 0.0003$

4.4.3 *Untersuchung der Reaktivität der Bromphenylimidazolfarbstoffe in metallorganischen Kupplungsreaktionen*

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-cyanophenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (27)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-bromophenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-

d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**22**) (0.066 mg, 0.070 mmol) und Kupfercyanid (0.061 g, 0.70 mmol) werden in DMF (5 mL) suspendiert und bei 165 °C unter Rückfluss 17 h lang gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemperatur abkühlen lassen und es erfolgt Zugabe von verdünnter Ammoniaklösung.

Der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und über Nacht bei 100 °C getrocknet. Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent.

Ausbeute: 0.027 g (43.5 %) schwarz-violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform:*iso*-Hexan 3:1) = 0.14.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3279.3 (br), 2952.7 (m), 2921.3 (s), 2853.6 (s), 2228.1 (w), 1689.2 (vs), 1639.4 (vs), 1592.0 (vs), 1571.7 (w), 1492.1 (w), 1435.3 (m), 1411.5 (w), 1341.8 (vs), 1256.9 (m), 1221.4 (w), 1122.0 (w), 954.2 (w), 870.2 (w), 850.0 (w), 813.6 (m), 753.1 (m), 728.7 (w) cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.80 (t, ³*J*=7.0 Hz, 12H, CH₃), 1.15-1.42 (m, 32H, CH₂), 1.81-1.96 (m, 4H, β -CH₂), 2.18-2.37 (m, 4H, β -CH₂), 5.14-5.30 (m, 2H, α -CH), 7.96 (d, ³*J*=8.5 Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.49 (d, ³*J*=8.2 Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.60-8.87 (m, 5H, CH_{perylene}), 10.76 (d, ³*J*=8.1 Hz, 1H, CH_{perylene}), 11.69 ppm (s, 1H, N-H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 22.8, 27.2, 27.3, 29.5, 29.9, 32.0, 32.0, 32.7, 32.8, 55.0, 115.5, 118.2, 121.8, 123.3, 124.1, 127.0, 127.3, 128.4, 129.4, 131.1, 132.5, 133.3, 134.8, 143.6, 163.9, 165.1 ppm.

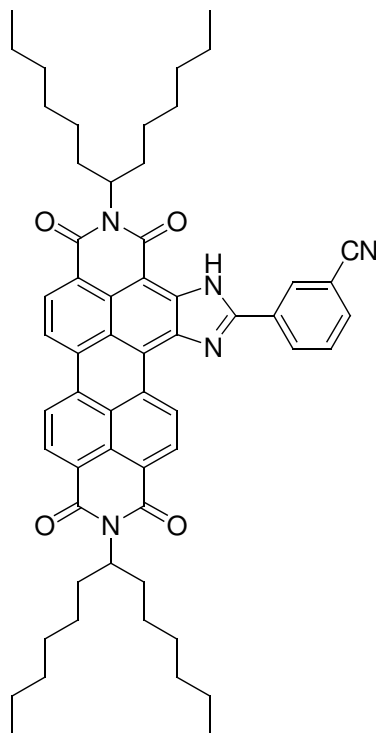
UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E_{rel}*) = 385.2 (0.17), 436.4 (0.14), 459.2 (0.14), 506.1 (0.17), 544.3 (0.52), 589.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 544 nm): λ_{\max} (*I_{rel}*) = 597.5 (1.00), 649.4 (0.41), 710.8 nm (0.08).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{exc} = 544 \text{ nm}$, $E_{544 \text{ nm}} = 0.0147/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS ($\text{C}_{58}\text{H}_{65}\text{N}_5\text{O}_4$): ber. m/z : 895.5037;
gef. m/z : 895.5054. $\Delta = 0.0017$

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(3-cyanophenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (28)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(3-bromphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (24) (0.070 mg, 0.074 mmol) und Kupfercyanid (0.063 g, 0.74 mmol) werden in DMF (5 mL) suspendiert und bei 165 °C unter Rückfluss 15 h lang gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemperatur abkühlen lassen und es erfolgt Zugabe von verdünnter Ammoniaklösung.

Der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und über Nacht bei 100 °C getrocknet. Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent.

Ausbeute: 0.028 g (42.4 %) schwarz-violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform:*iso*-Hexan 3:1) = 0.14.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3387.3 (w), 3293.7 (br), 2954.9 (m), 2921.6 (s), 2853.7 (s), 2360.2 (w), 2336.5 (w), 2231.1 (w), 1689.2 (vs), 1642.5 (vs), 1608.8 (w), 1591.2 (vs), 1526.8 (m), 1488.5 (w), 1465.9 (m), 1434.1 (m), 1411.2 (m), 1375.6 (w), 1342.9 (vs), 1304.4 (w), 1256.6 (m), 1222.1 (m), 1174.7 (w), 1121.5 (w), 1103.9 (w), 966.4 (w), 872.1 (w), 849.9 (w), 813.0 (m), 751.9 (m), 724.7 (w), 687.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.80 (t, 12H, $^3J=7.0$ Hz, CH_3), 1.13-1.43 (m, 32H, CH_2), 1.82-1.96 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.19-2.36 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.15-5.33 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.81 (t, $^3J=7.8$ Hz, 1H, CH_{aryl}), 7.77 (d, $^3J=7.8$ Hz, 1H, CH_{aryl}), 8.55-8.91 (m, 7H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$ und CH_{aryl}), 10.75 (d, $^3J=7.9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.66 ppm (s, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.8, 27.2, 29.5, 32.0, 32.7, 55.0, 114.3, 118.0, 121.7, 123.3, 124.0, 127.0, 127.2, 129.4, 130.0, 130.6, 131.4, 135.1, 143.5, 154.9, 164.0, 165.1 ppm.

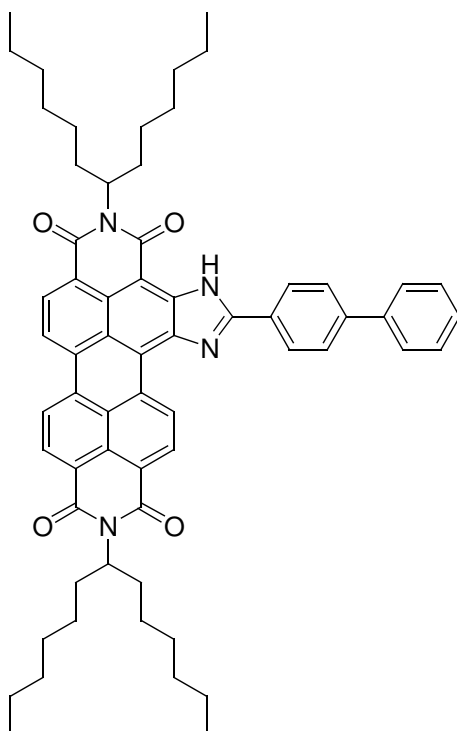
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 380.0 (0.13), 398.4 (0.11), 434.4 (0.13), 457.2 (0.14), 502.6 (0.18), 541.4 (0.52), 586.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 540 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 594.3 (1.00), 646.2 (0.41), 707.4 nm (0.08).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 540 nm, $E_{540 \text{ nm}}$ = 0.0118/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

HRMS (C₅₈H₆₅N₅O₄): ber. m/z : 895.5037;
 gef. m/z : 895.5024. $\Delta = -0.0013$

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-biphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (29)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-bromphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (22) (0.050 mg, 0.048 mmol), Pd(OAc)₂ (0.001 g, 0.005 mmol), *n*-Bu₄NBr (0.003 g, 0.009 mmol), K₃PO₄ (0.021 g, 0.099 mmol) und Phenylboronsäure (0.009 g, 0.007 mmol) werden unter Stickstoffatmosphäre in DMF (5 mL) suspendiert bzw. gelöst und bei 130 °C 10 h lang gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemperatur abkühlen lassen und es erfolgt Zugabe von 2 N Salzsäure (20 mL).

Der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und über Nacht bei 100 °C getrocknet. Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent.

Das Produkt wird als erste Fraktion erhalten und aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 0.010 g (22 %) schwarz-violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform:*iso*-Hexan 3:1) = 0.74.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.77-0.86 (m, 12H, CH_3), 1.15-1.42 (m, 32H, CH_2), 1.84-1.97 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.37 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.17-5.32 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.45 (t, $^3J=7.4$ Hz, 1H, CH_{aryl}), 7.53 (t, $^3J=7.6$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.73 (d, $^3J=7.1$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.89 (d, $^3J=8.2$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.32-8.48 (br, 2H, CH_{aryl}), 8.60-8.86 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.82 (d, $^3J=8.1$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.58 ppm (s, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 22.8, 27.2, 29.5, 29.9, 32.0, 32.7, 54.9, 121.5, 122.9, 123.9, 126.9, 127.0, 127.2, 127.5, 128.2, 128.5, 128.6, 129.3, 129.4, 130.7, 130.9, 139.9, 144.3, 145.2, 157.4, 160.5, 160.5 ppm.

COSY-NMR (CDCl_3): Kreuzsignale von CH_{aryl} bzw. $\text{CH}_{\text{perylene}}$ bei δ = (7.45, 7.53), (7.53, 7.73), (7.89, 8.42), (8.81, 10.82) ppm.

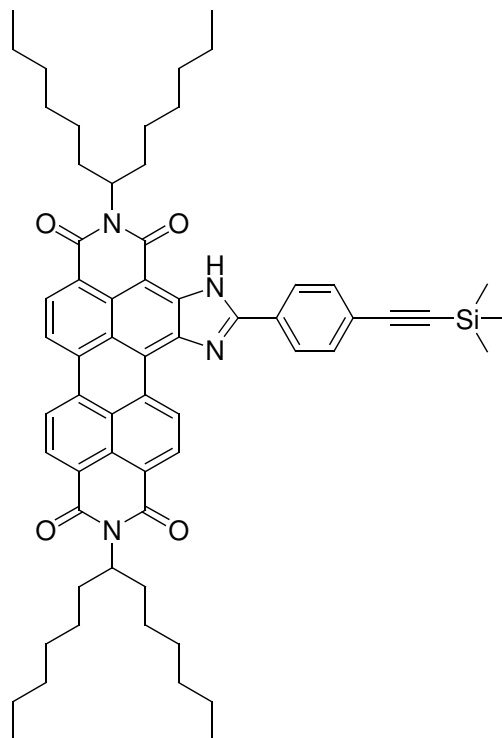
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 382.4 (0.13), 399.0 (0.12), 451.4 (0.20), 473.6 (0.22), 508.6 (0.19), 546.2 (0.54), 591.0 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 546 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 602.8 (1.00), 658.0 nm (0.48).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 546 nm, $E_{546 \text{ nm}}$ = 0.0139/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

HRMS ($\text{C}_{63}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_4$):	ber.	m/z : 946.5397;	
	gef.	m/z : 946.5388.	Δ = - 0.0009

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-trimethylsilanylethynylphenyl)imidazolo[4',5':3,4]-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (30)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-bromophenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**22**) (0.150 g, 0.158 mmol), TMS-Acetylen (0.155 g, 1.58 mmol), Kupfer(I)-iodid (0.004 g, 0.021 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.011 g, 0.016 mmol) und Triphenylphosphin (0.006 g, 0.021 mmol) werden unter Stickstoffatmosphäre in DMF (8 mL) suspendiert bzw. gelöst. Es erfolgt Zugabe von Triethylamin (4 mL) und anschließend wird auf 50 °C erhitzt. Es wird 30 h lang bei 50 °C rühren lassen und im Anschluss weitere 12 h bei Raumtemperatur.

Es erfolgt Zugabe von 2 N Salzsäure (50 mL). Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Die Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent. Das Produkt wird als erste Fraktion erhalten und anschließend aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.100 g (65.4 %) schwarz-brauner Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform:*iso*-Hexan 2:1) = 0.19.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3409.7 (w), 3304.9 (br), 2955.8 (s), 2923.8 (vs), 2855.1 (s), 2158.4 (w), 1688.2 (vs), 1640.7 (vs), 1622.2 (s), 1607.6 (m), 1591.6 (vs), 1568.0 (w), 1535.7 (w), 1486.4 (w), 1468.2 (w), 1434.0 (w), 1411.5 (w), 1375.4 (w), 1341.9 (vs), 1331.4 (s), 1306.1 (w), 1250.2 (m), 1221.0 (w), 1180.9 (w), 1102.9 (br), 1016.0 (w), 953.6 (w), 862.4 (m), 843.9 (m), 810.0 (m), 750.1 (m), 727.9 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.05 (s, 3H, TMS), 0.31 (s, 6H, TMS), 0.77-0.84 (m, 12H, CH_3), 1.17-1.44 (m, 32H, CH_2), 1.84-1.97 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.36 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.16-5.30 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.72 (d, $^3J=8.3$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.22-8.31 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.55 (d, $^3J=8.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.58-8.70 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.70-8.81 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.70 (d, $^3J=8.1$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.49 ppm (s, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.1, 1.3, 14.3, 14.3, 22.8, 22.8, 27.2, 29.5, 32.0, 32.0, 32.7, 54.9, 98.8, 104.3, 121.4, 123.0, 123.8, 126.9, 127.3, 127.7, 127.9, 129.4, 130.9, 133.1, 134.9, 135.5, 144.0, 156.7, 164.1, 165.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 365.6 (0.13), 385.6 (0.16), 448.0 (0.20), 473.4 (0.22), 507.8 (0.18), 546.6 (0.52), 592.2 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 546.6$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 602.5 (1.00), 655.0 (0.47), 719.0 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 546.6$ nm, $E_{546.6 \text{ nm}} = 0.0109/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

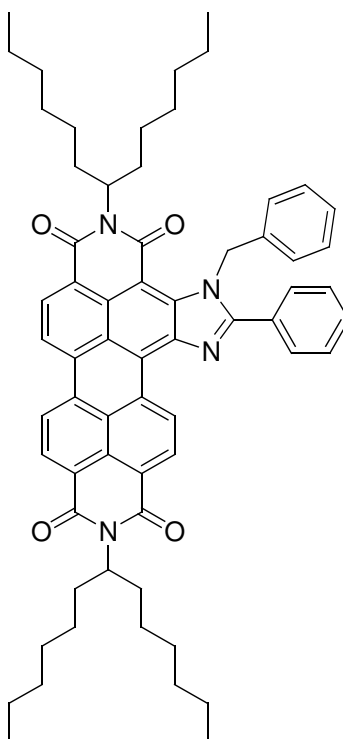
MS (DEI^+ , 70 eV): m/z (%) = 970.4 (7.7), 969.4 (26.5), 968.4 (60.8), 967.7 (80.7) [M^+], 950.3 (5.2) [$M^+ - \text{CH}_3$], 786.8 (8.9), 785.8 (20.8), 784.8 (19.7) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 605.3 (5.2), 604.3 (19.6), 603.3 (46.4), 602.3 (49.4) [$M^+ - 2 \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 588.2 (10.6), 587.2 (22.7) [$M^+ - 2 \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{CH}_3$].

HRMS (C₆₂H₇₄N₄O₄²⁸Si): ber. m/z : 966.5479;
gef. m/z : 966.5475. $\Delta = -0.0004$

4.5 Alkylierung des Stickstoffatoms der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe

4.5.1 Substitutionsreaktionen mit Benzylhalogeniden

4-Benzyl-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**31**)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**) (0.085 g, 0.098 mmol) wird in DMF (5 mL) gelöst und auf 100 °C erhitzt. Dann erfolgt Zugabe von Kaliumcarbonat (0.100 g, 0.724 mmol) und es wird eine Blaufärbung der vorher pinken Lösung beobachtet. Es wird das Benzylbromid (0.400 g, 2.34 mmol) zugetropft und man beobachtet eine Violettfärbung der Lösung. Es wird 3 h bei 100 °C gerührt und anschließend durch Zugabe von 2 N HCl-Lösung gequenchet. Der dabei ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch von

Chloroform/*iso*-Hexan (3:1) als Eluent.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.026 g (28.0 %) dunkel-violetter Feststoff

Schmelzpunkt: 246-248 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.81

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3061.3 vw, 2953.6 m, 2922.4 vs, 2854.4 s, 2359.2 w, 2341.1 w, 1685.5 vs, 1641.8 vs, 1590.8 s, 1573.8 m, 1529.9 w, 1483.8 w, 1455.2, w, 1424.0 m, 1406.6 vw, 1378.0 w, 1357.6 w, 1330.2 vs, 1251.6 m, 1222.4 w, 1180.7 w, 1108.5 w, 1075.2 w, 1027.9 w, 873.3 w, 845.7 w, 809.0 m, 774.1 w, 751.3 w, 720.6 w, 699.0 m, 673.7 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.83 (t, ³J=6.9 Hz, 12H, CH₃), 1.18-1.40 (m, 32H, CH₂), 1.85-1.94 (m, 4H, β -CH₂), 2.15 (s, 2H, CH₂), 2.23-2.32 (m, 2H, β -CH₂), 5.06-5.24 (m, 2H, α -CH), 6.22 (d br, 2H, *N*-CH₂), 6.54-6.64 (br, 2H, CH_{benzyl}), 6.95-7.04 (br, 2H, CH_{benzyl}), 7.67 (s, 3H, CH_{Phenyl}), 8.06 (s, 2H, CH_{Phenyl}), 8.58-8.82 (m, 5H, CH_{perylene}), 10.84 ppm (d, ³J=8.1 Hz, 1H, CH_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 22.8, 27.2, 27.3, 29.5, 29.6, 32.1, 32.0, 32.7, 54.9, 54.9, 55.1, 75.8, 121.5, 122.8, 125.6, 126.1, 126.5, 127.0, 128.8, 129.3, 129.4, 129.9, 130.6, 131.5, 135.0, 145.0, 164.0, 165.1 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E_{rel}*) = 395 (0.11), 435 (0.11), 500 (0.17), 537 (0.52), 582 nm (1.00).

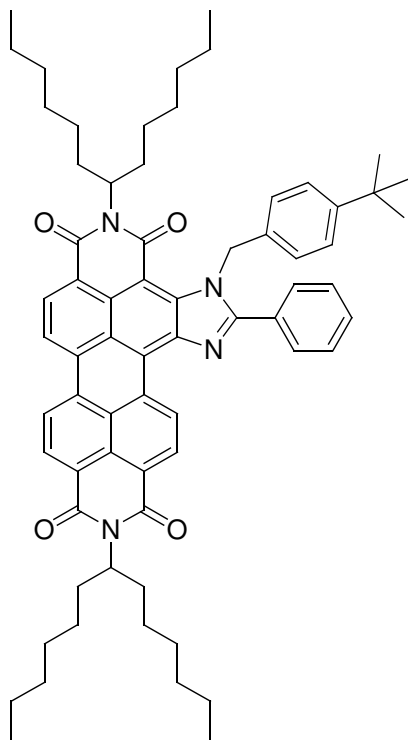
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 537 nm): λ_{\max} (*I_{rel}*) = 593 (1.00), 647 nm (0.44).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 490 nm, *E*_{490 nm} = 0.0137/1 cm, CHCl₃, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

MS (DEI⁺, 70 eV): *m/z* (%): 964.4 (6.3), 963.3 (24.9), 962.3 (69.8), 961.3 (100.0) [*M*⁺], 871.1 [*M*⁺-Benzyl], 780.7 (5.0), 779.7 (11.4), 778.7 (11.3) [*M*⁺-C₁₃H₂₆], 598.2 (6.1), 597.2 (18.8), 596.2 (28.6), 595.2 (14.9) [*M*⁺- 2 C₁₃H₂₇].

HRMS (C₆₆H₇₄N₆O₄): ber. *m/z*: 960.5554;
gef. *m/z*: 960.5577. $\Delta = +0.0023$

4-(*p*-*tert*-Butylbenzyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**32**)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**8**) (0.085 g, 0.098 mmol) wird in DMF (5 mL) gelöst und auf 100 °C erhitzt. Dann erfolgt Zugabe von Kaliumcarbonat (0.100 g, 0.724 mmol) und es wird eine Blaufärbung der vorher pinkfarbenen Lösung beobachtet. Es wird das *p*-*tert*-Butylbenzylbromid (0.400 g, 1.76 mmol) zugetropft und man beobachtet eine Violettärfärbung der Lösung. Es wird 3 h bei 100 °C gerührt und anschließend durch Zugabe von 2 N HCl-Lösung gequencht. Der dabei ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch von Chloroform/*iso*-Hexan (2:1) als Eluent.

Das Produkt wird nach Abtrennung der Eduktfraktion als zweite Bande erhalten und wird aus konzentrierter Lösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.064 g (65 %) schwarz-violetter Feststoff

Schmelzpunkt: 136-140 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform:*iso*-Hexan 2:1): 0.40

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3058.1 vw, 2953.6 m, 2922.6 vs, 2854.5 s, 2360.5 w, 2340.9 w, 1687.1 vs, 1643.3 vs, 1591.3 s, 1573.9 m, 1529.7 w, 1483.8 w, 1463.0, w, 1424.0 m, 1407.4 vw, 1377.6 w, 1357.6 w, 1330.1 vs, 1251.9 m, 1223.0 w, 1179.4 w, 1107.2 w, 1025.1 w, 929.4 vw, 873.3 w, 844.9 w, 809.8 m, 774.1 w, 750.7 w, 719.5 w, 700.8 m, 673.0 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.81 (t, ³*J*=7.0 Hz, 12H, CH₃), 1.07 (s, 9H, *tert*-Butyl-CH₃), 1.16-1.40 (m, 32H, CH₂), 1.83-1.97 (m, 4H, β -CH₂), 2.12-2.31 (m, 4H, β -CH₂), 5.13-5.23 (m, 2H, α -CH-N), 6.17 (d br, 2H, *N*-CH₂), 6.46-6.61 (br, 2H, CH_{benzyl}), 7.00 (d, ³*J*=8.3 Hz, 2H, CH_{benzyl}), 7.65 (s, 3H, CH_{Phenyl}), 8.06 (s, 2H, CH_{Phenyl}), 8.47-8.79 (m, 5H, CH_{perylene}), 10.80 ppm (d, ³*J*=8.1 Hz, 1H, CH_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 22.9, 27.2, 27.5, 29.5, 31.3, 32.0, 32.1, 32.7, 34.6, 54.9, 76.6, 121.3, 122.7, 123.8, 125.5, 125.7, 126.1, 126.7, 126.9, 129.2, 129.5, 130.0, 130.7, 131.4, 134.8, 139.9, 145.0, 164.0, 165.1 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 395.7 (8530), 436.8 (9080), 501.4 (14030), 537.8 (43190), 581.5 nm (79810).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 538 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 595 (1.00), 648 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm}}$ = 0.0137/1 cm, CHCl₃, Referenz S-13 mit

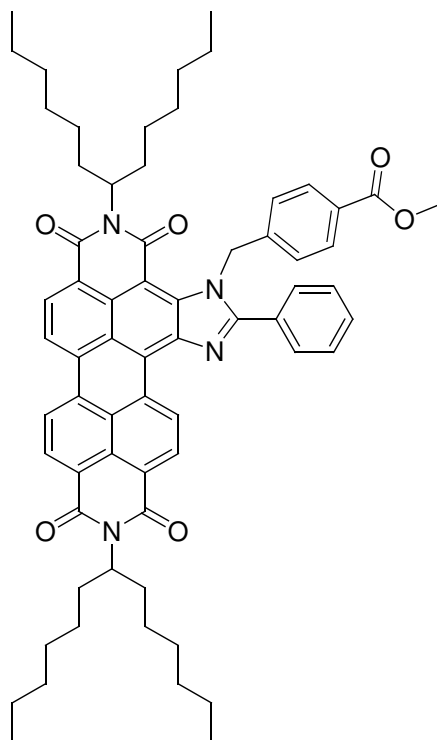
$\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%): 1020.6 (7.5), 1019.6 (28.7), 1018.6 (73.0), 1017.6 (100.0) [M^+], 872.1 (9.0), 871.1 (15.4) [M^+ -Benzyl], 835.9 (8.6), 834.9 (9.0) [M^+ -C₁₃H₂₆], 653.4 (6.7), 652.4 (11.2) [M^+ - 2 C₁₃H₂₆], 651.4 (6.6).

C₆₈H₈₀N₄O₄ (1017.4):

ber.	C 80.28, H 7.93, N 5.51;
gef.	C 79.90, H 7.38, N 5.39.

*4-(Methyloxycarbonylbenzyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo
[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (33)*



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**) (0.396 g, 0.455 mmol), Kaliumcarbonat (0.600 g, 4.34 mmol) und

Methyl-4-(bromomethyl)benzoat (0.730 g, 3.19 mmol) werden in DMPU (20 mL) gelöst und auf 110 °C erhitzt. Es wird 2 h bei 110 °C gerührt und der Reaktionsverlauf wird mittels DC verfolgt. Es wird auf Raumtemperatur abkühlen lassen und es erfolgt Zugabe von Salzsäure (2 N, 50 mL). Der dabei ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch von Chloroform/*iso*-Hexan (3:1) als Eluent.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.324 g (70.0 %) schwarz-violetter Feststoff

Schmelzpunkt: 126-128 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform:*iso*-Hexan 3:1): 0.29

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.9 w, 2923. s, 2854.6 m, 2362.0 w, 2337.3 w, 1726.0 m, 1687.7 vs, 1644.2 vs, 1611.9 w, 1590.6 s, 1529.4 w, 1484.4 w, 1445.7 w, 1424.2 m, 1406.2 w, 1375.6 w, 1359.4 w, 1330.7 vs, 1275.8 m, 1252.0 m, 1227.8 w, 1178.0 m, 1106.3 m, 1020.1 w, 969.6 w, 930.1 w, 871.9 w, 843.4 w, 808.5 s, 772.2 w, 748.6 s, 722.4 w, 701.1 m, 676.2 w, 668.2 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.81 (t, ³*J*=7.0 Hz, 12H, CH₃), 1.05-1.38 (m, 32H, CH₂), 1.80-1.90 (m, 4H, β -CH₂), 2.06-2.15 (m, 2H, β -CH₂), 2.21-2.30 (m, 2H, β -CH₂), 3.74 (s, 3H, C=OOCH₃), 4.99-5.24 (m, 2H, α -CH), 6.20-6.33 (br, 2H, *N*-CH₂), 6.58-6.69 (br, 2H, CH_{benzyl}), 7.61-7.69 (m, 5H, CH_{benzyl} und CH_{phenyl}), 7.95-8.06 (br, 2H, CH_{phenyl}), 8.59-8.82 (m, 5H, CH_{perylene}), 10.82 ppm (d, ³*J*=8.1 Hz, 1H, CH_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 27.2, 27.3, 29.5, 29.5, 32.0, 32.7, 52.2, 54.9, 121.7, 122.7, 123.0, 124.1, 125.9, 126.4, 127.0, 129.3, 129.5, 129.7, 130.1, 130.5, 131.6, 131.7, 134.9, 135.0, 139.7, 144.8, 163.8, 166.4 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 376.4 (0.09), 395.0 (0.10), 435.8 (0.11), 499.6 (0.17), 537.2 (0.53), 580.4 nm (1.00).

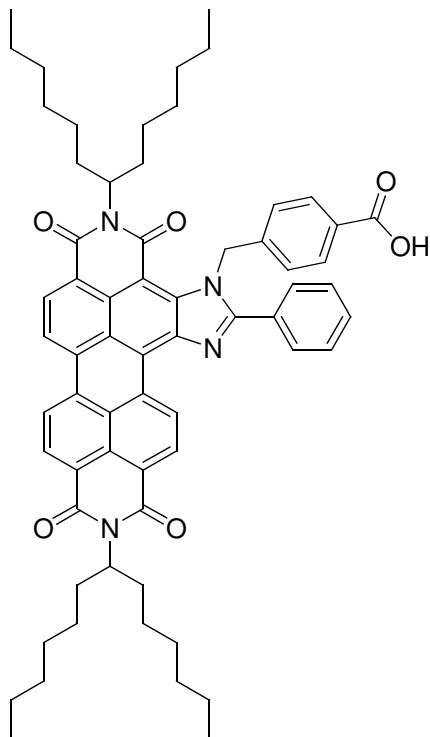
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 537.2 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 591.4 (1.00), 642.0 \text{ nm} (0.45)$.

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 537.2 \text{ nm}$, $E_{537.2 \text{ nm}} = 0.0191/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

MS (DEI^+ , 70 eV): m/z (%): 1020.6 (9.3), 1019.6 (31.0), 1018.6 (27.9) [M^+], 871.5 (31.3), 655.1 (12.1), 654.1 (19.2) [$M^+ - 2 \text{ C}_{13}\text{H}_{26}$], 508.1 (20.9), 507.1 (63.6), 506.1 (100) [$M^+ - 2 \text{ C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2$].

HRMS ($\text{C}_{66}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_6$):
 ber. m/z : 1018.5608;
 gef. m/z : 1018.5612. $\Delta = + 0.0004$

4-(4-Carboxyphenyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (33a)



4-(Methyloxycarbonylphenyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo [4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**33**) (0.100 g, 0.098 mmol) wird in Ethanol (50 mL) suspendiert und unter Rückfluss erhitzt. Dabei löst sich der Farbstoff vollständig. Es erfolgt Zugabe von Kaliumhydroxidpulver (85 proz., 1.00 g, 17.8 mmol). Es wird unter Überwachung der Reaktion mittels DC (Kieselgel/Chloroform:Methanol 10:1) weiter refluxieren lassen. Nach 2 h ist die Reaktion beendet und wird durch Zugabe von 2 N Salzsäurelösung abgebrochen. Der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und getrocknet. Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (10:1). Der Farbstoff wird zweite Bande als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.085 g (86.7 %) schwarz-violetter Feststoff

R_f (Kieselgel/Chloroform:*iso*-Hexan 3:1): 0.29

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.73-0.88 (m, 12H, CH_3), 1.02-1.39 (m, 32H, CH_2), 1.77-1.91 (m, 4H, CH_2), 2.04-2.14 (m, 2H, CH_2), 2.20-2.29 (m, 2H, CH_2), 4.98-5.23 (m, 3H, $\alpha\text{-CH}$ und CO_2H), 6.20-6.37 (br, 2H, $N\text{-CH}_2$), 6.60-6.70 (br, 2H, $\text{CH}_{\text{benzyl}}$), 7.60-7.67 (br, 3H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.69 (d, $^3J=8.6$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{benzyl}}$), 7.94-8.04 (br, 2H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 8.57-8.80 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.77-10.83 ppm (br, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.2, 14.3, 22.8, 27.2, 27.3, 29.5, 29.5, 29.9, 32.0, 32.7, 54.9, 121.7, 123.0, 124.1, 126.0, 127.0, 128.5, 129.5, 129.6, 130.5, 130.7, 131.6, 131.7, 139.6, 144.7, 163.7, 169.7 ppm.

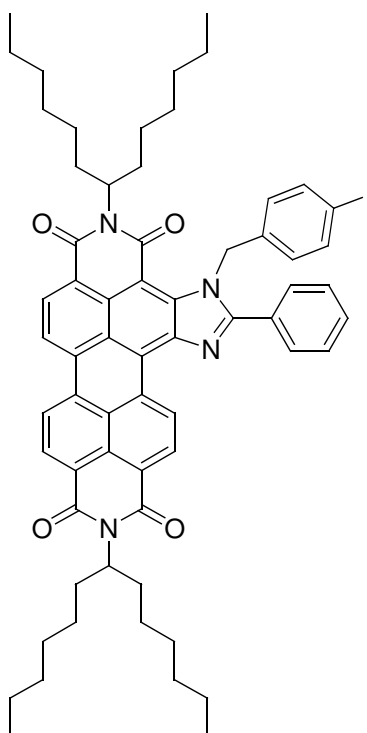
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 375.4 (0.10), 393.8 (0.11), 434.4 (0.11), 499.6 (0.17), 536.0 (0.53), 580.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 536 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 591.9 (1.00), 642.8 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 536 nm, $E_{536 \text{ nm}}$ = 0.0142/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

HRMS (C₆₅H₇₂N₄O₆): ber. *m/z*: 1004.5452;
gef. *m/z*: 1004.5444. $\Delta = -0.0008$

4-(4-Iodobenzyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (34)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**8**) (0.500 g, 0.574 mmol) und Kaliumcarbonat (0.700 g, 5.07 mmol) werden in DMPU (20 mL) gelöst bzw. suspendiert und auf 110 °C erhitzt. Es wird eine Blaufärbung der Reaktionsmischung beobachtet. Dann wird 4-Iodobenzylbromid (0.852 g, 2.87 mmol) zugetropft und man beobachtet eine Violettfärbung der Lösung. Es wird 6 h bei 110 °C gerührt und anschließend durch Zugabe von 2 N HCl-Lösung gequencht. Der dabei ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform als Eluent. Das

Produkt wird als erste Bande erhalten. Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.512 g (82.1 %) schwarz-violetter Feststoff

Schmelzpunkt: 191-193 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.54

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.7 m, 2922.8 vs, 2853.3 s, 2360.0 w, 1687.1 vs, 1641.9 vs, 1590.8 s, 1528.9 w, 1484.5 w, 1424.4 m, 1406.2 vw, 1331.6 vs, 1251.8 m, 1182.7 w, 1108.0 w, 1008.8 w, 843.9 w, 808.9 m, 771.8 w, 748.9 w, 700.2 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.77-0.88 (m, 12H, CH_3), 1.09-1.38 (m, 32H, CH_2), 1.80-1.92 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.09-2.19 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.30 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.00-5.23 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 6.15 (d br, 2H, $N\text{-CH}_2$), 6.27-6.38 (br, 2H, $\text{CH}_{\text{benzyl}}$), 7.31 (d, $^3J=8.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{benzyl}}$), 7.62-7.69 (br, 3H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.95-8.05 (br, 2H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 8.55-8.80 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.81 ppm (d, 1H, $^3J=8.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 22.9, 27.2, 27.4, 29.5, 29.6, 32.0, 32.1, 32.7, 54.9, 121.6, 122.9, 124.1, 125.9, 127.0, 127.9, 128.4, 139.3, 129.5, 129.7, 130.5, 131.6, 131.7, 131.9, 132.7, 135.0, 136.6, 137.9, 139.6, 144.8, 163.0, 163.8, 164.1, 165.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 376.6 (7540), 394.6 (8230), 437.6 (8890), 498.8 (14540), 536.4 (43600), 581.2 nm (81460).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 536.4$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 592.0 (1.00), 644.8 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 536.4$ nm, $E_{536.4 \text{ nm}} = 0.0173/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

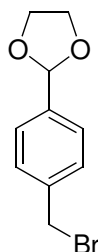
MS (DEI^+ , 70 eV): m/z (%): 1089.2 (22.4), 1088.2 (71.8), 1087.2 (100.0) [$M^+ + \text{H}$], 961.0 (4.5) [$M^+ - \text{I}$], 905.6 (10.8), 904.6 (10.9) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 723.1 (15.7), 722.1 (30.9) [$M^+ - 2 \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 507.9 (7.6),

506.9 (32.9), 505.9 (35.9) [$M^+ - 2 \text{ C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_7\text{H}_6\text{I}$], 218.9 (6.2), 217.9 (5.3), 216.9 (54.2) [$\text{C}_7\text{H}_6\text{I}$].

HRMS ($\text{C}_{64}\text{H}_{71}^{127}\text{IN}_4\text{O}_4$): ber. m/z : 1086.4520;
 gef. m/z : 1086.4505. $\Delta = -0.0015$

$\text{C}_{64}\text{H}_{71}\text{IN}_4\text{O}_4$ (1087.2): ber. C 70.70, H 6.58, N 5.15;
 gef. C 70.86, H 6.70, N 5.01.

*2-(4-Bromomethyl-phenyl)-[1,3]dioxolan*³⁸ (**35**)



4-Bromomethylbenzaldehyd (4.00 g; 20.1 mmol) und Ethylenglykol (4.99 g, 80.4 mmol) werden zusammen mit einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure in Toluol (50 mL) gelöst und auf 130 °C erhitzt. Es wird 12 h bei dieser Temperatur unter Verwendung eines Wasserabscheiders refluxiert. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch zuerst mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (5 Proz., 50 mL) und dann zweimal mit Wasser (100 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel destillativ entfernt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man das Produkt als noch leicht verunreinigtes gelbes Öl.

Ausbeute: 3.51 g (71.8 %) gelbliches Öl

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 3.98-4.14 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-O), 4.48 (s, 2H, CH₂Br), 5.79 (s, 1H, O-CH-O), 7.33-7.50 ppm (m, 4H, CH_{aryl}).

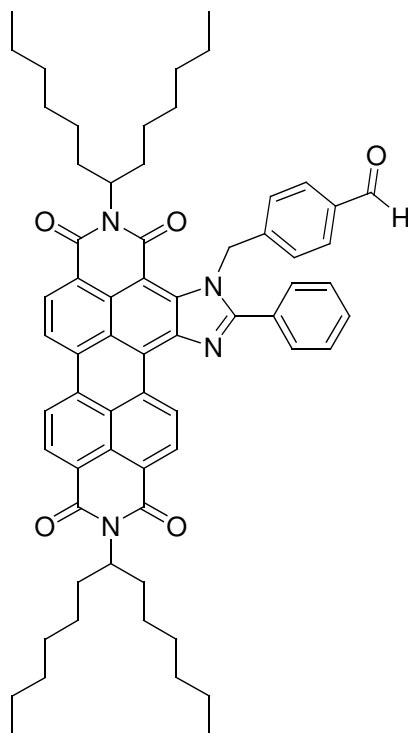
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C): δ = 34.1, 64.8, 64.9, 102.4, 126.9, 129.2, 138.2, 138.9

ppm.

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%): 244.1 (2.0), 243.1 (14.7), 242.1 (1.8), 241.1 (14.7) [M^+], 165.2 (1.5), 164.2 (12.0), 163.2 (100.0) [$M^+ - Br$].

HRMS (C₁₀H₁₀⁷⁹BrO₂): ber. m/z : 240.9859;
 gef. m/z : 240.9859. $\Delta = -0.0000$

4-(4-Formylbenzyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (37)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**) (0.450 g, 0.517 mmol) und Kaliumcarbonat (0.700 g, 5.07 mmol) werden in DMPU (20 mL) gelöst bzw. suspendiert und auf 110 °C erhitzt. Es wird eine Blaufärbung der Reaktionsmischung beobachtet. Dann wird 2-(4-Bromomethylphenyl)-[1,3]dioxolan (0.627 g, 2.58 mmol) zugetropft und man beobachtet eine Violettfärbung der Lösung. Es wird 20 h bei

110 °C gerührt und anschließend durch Zugabe von 2 N HCl-Lösung gequenchet. Der dabei ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Es erfolgt eine sofortige Entschüttung des Farbstoffs. Dafür wird das Rohprodukt in Chloroform (50 mL) gelöst und 30 min mit einem Gemisch aus Eisessig und 2 N Salzsäure (1:1) behandelt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.354 g (69.3 %) schwarz-violetter Feststoff

Schmelzpunkt: 198-201 °C

R_f (Kieselgel/Dichlormethan): 0.13

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.6 m, 2923.6 s, 2854.9 m, 1687.8 vs, 1641.9 vs, 1591.3 s, 1530.0 w, 1485.8 w, 1465.3 w, 1424.3 w, 1406.1 vw, 1377.7 vw, 1358.1 vw, 1331.8 vs, 1253.0 m, 1209.3 w, 1181.7 w, 1107.2 w, 1027.8 vw, 931.4 vw, 872.1 w, 843.5 w, 809.2 m, 772.3 w, 749.5 m, 724.0 vw, 702.1 vw cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, 3J =7.0 Hz, 12H, CH_3), 1.03-1.40 (m, 32H, CH_2), 1.79-1.94 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.04-2.18 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.31 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.98-5.25 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 6.29 (d br, 2H, $N\text{-CH}_2$), 6.67-6.79 (br, 2H, $\text{CH}_{\text{benzyl}}$), 7.52 (d, 3J =8.5 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{benzyl}}$), 7.61-7.71 (br, 3H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.94-8.07 (br, 2H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 8.55-8.80 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 9.76 (s, 1H, CHO), 10.79 ppm (d, 1H, 3J =8.0 Hz, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.8, 22.9, 27.2, 27.3, 29.5, 29.5, 32.0, 32.7, 52.6, 54.9, 65.4, 121.7, 123.0, 124.1, 126.0, 126.5, 127.0, 129.3, 129.5, 129.6, 130.2, 130.5, 131.7, 131.7, 132.6, 134.8, 134.9, 135.0, 135.8, 139.6, 144.7, 163.7, 164.0, 165.1, 191.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 376.0 (7320), 395.4 (8250), 436.0 (8760), 499.6 (14500), 536.4

(44810), 580.8 nm (85160).

Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 536.4$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 591.7$ (1.00), 643.6 nm (0.45).

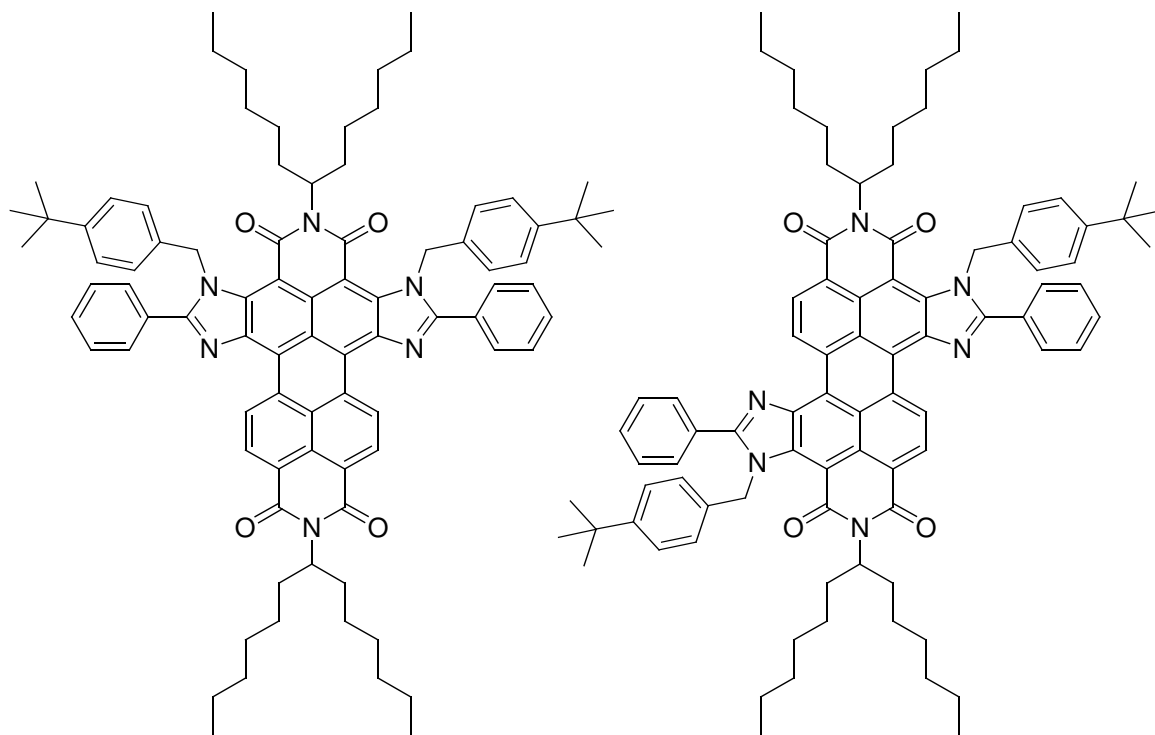
Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 536.4$ nm, $E_{536.4 \text{ nm}} = 0.0134/1$ cm, CHCl₃, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%): 991.3 (28.1), 990.3 (72.1), 989.3 (100.0) [$M^+ + \text{H}$], 962.3 (4.1), 961.3 (5.7) [$M^+ - \text{CHO}$], 808.8 (7.2), 807.8 (17.8), 806.8 (22.0) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 625.3 (22.8), 624.3 (41.2) [$M^+ - 2 \text{ C}_{13}\text{H}_{26}$], 507.1 (28.9), 506.1 (39.4, [$M^+ - 2 \text{ C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_8\text{H}_7\text{O}$].

HRMS (C₆₅H₇₂N₄O₅):
ber. m/z : 988.5503;
gef. m/z : 988.5491. $\Delta = -0.0012$

C₆₅H₇₂N₄O₅ (989.3):
ber. C 78.91, H 7.34, N 5.66;
gef. C 78.75, H 7.37, N 5.63.

8,12-bis[[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]methyl]-2,10-bis(1-hexylheptyl)-8,12-dihydro-5-phenylimidazolo[4,5-*h*]15-phenylimidazolo[4',5':3,4]isochino[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,9,11(2*H*,10*H*)-tetron und Regioisomer (**38a**, **38b**)



2,10-Bis(1-hexylheptyl)-8,12-dihydro-5-phenylimidazolo[4,5-*h*]15-phenylimidazolo[4',5':3,4]-isochinolino[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,9,11(2*H*,10*H*)-tetraon (**9a**, **9b**) (0.090 g, 0.091 mmol), *p*-*tert*-Butylbenzylbromid (0.800 g, 3.52 mmol), Kaliumcarbonat (0.600 g, 4.34 mmol) werden in 10 mL DMPU suspendiert und 6 h bei 100 °C erhitzt.

Nach Beendigung der Reaktion erfolgt Zugabe von 2 N HCl-Lösung (50 mL) und es wird dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Anschluß destillativ entfernt.

Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.072 g (62 %) schwarzer Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform; *iso*-Hexan 3:1) = 0.62.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.3 m, 2924.9 s, 2855.6 m, 2361.1 s, 2337.5 s, 1694.6 w, 1680.6 m, 1653.2 w, 1635.6 vs, 1587.0 s, 1559.0 w, 1534.4 w, 1514.9 w, 1480.0 w, 1449.6 w, 1428.0 w, 1356.1 s, 1327.7 m, 1268.0 w, 1248.2 w, 1234.1 w, 1177.2 w, 1110.1 w, 1017.0 w, 992.6 w, 875.6 m, 829.9 w, 811.5 m, 777.2 w, 750.2 m, 714.4 w, 697.9 m, 682.0 w, 667.9 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, *cis*-Produkt): δ = 0.82 (q, 3J = 7.04 Hz, 12H, CH_3), 1.05 (s, 18H, $\text{CH}_{3,\text{tert-Butyl}}$), 1.17-1.40 (m, 32H, CH_2), 1.82-1.91 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.97-2.12 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.23-2.33 (m, 2H, CH_2), 5.10-5.26 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 6.12 (s, 6H, *cis*- N-CH_2), 6.44 (d, 3J = 7.7 Hz, 2H, *cis*- CH_{aryl}), 6.90-6.96 (br, 2H, CH_{aryl}), 7.57-7.67 (br, 6H, CH_{aryl}), 7.94-8.07 (br, 4H, CH_{aryl}), 8.73-8.83 (br, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.84 ppm (d, 3J = 7.6 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, *trans*-Produkt): δ = 0.82 (q, 3J = 7.04 Hz, 12H, CH_3), 1.05 (s, 18H, $\text{CH}_{3,\text{tert-Butyl}}$), 1.17-1.40 (m, 32H, CH_2), 1.82-1.91 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.97-2.12 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.23-2.33 (m, 2H, CH_2), 5.10-5.26 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 6.06 (s, 6H, *trans*- N-CH_2), 6.37 (d, 3J = 7.7 Hz, 2H, *trans*- CH_{aryl}), 6.90-6.96 (br, 2H, CH_{aryl}), 7.57-7.67 (br, 6H, CH_{aryl}), 7.94-8.07 (br, 4H, CH_{aryl}), 8.73-8.83 (br, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.84 ppm (d, 3J = 7.6 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 23.0, 27.2, 27.8, 29.5, 29.7, 31.3, 31.3, 32.0, 32.1, 32.7, 33.0, 34.5, 51.7, 51.8, 54.7, 55.8, 76.9, 108.4, 108.8, 121.9, 125.3, 125.6, 125.8, 126.1, 126.3, 127.5, 128.8, 129.3, 130.2, 130.3, 130.5, 131.2, 131.4, 131.9, 133.9, 134.0, 135.1, 139.7, 140.0, 143.7, 150.4, 150.6, 163.1, 163.7, 163.8, 164.1, 164.4 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 383.6 (0.11), 404.2 (0.13), 465.4 (0.18), 488.8 (0.19), 535.0 (0.11), 577.4 (0.41), 629.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 577 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 642.3 (1.00), 701.9 nm (0.34).

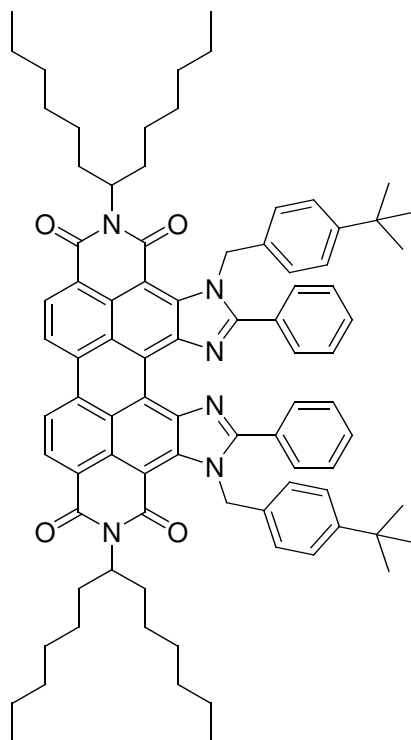
Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{exc} = 577 \text{ nm}$, $E_{577 \text{ nm}} = 0.01432/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%) = 1281.3 (16.4), 1280.3 (48.7), 1279.3 (96.0), 1278.3 (100.0) [M^+], 1134.3 (3.3), 1133.3 (8.4), 1132.3 (11.5) [$M^+ - p\text{-tert-Butylbenzyl}$], 1098.2 (2.7), 1097.2 (4.6), 1096.2 (4.2) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

C₈₆H₉₈N₆O₄ [1279.7]:

ber.	C 80.71, H 7.72, N 6.57;
gef.	C 80.35, H 7.84, N 6.46.

Versuch der Substitution von 8,15-Bis-(1-hexyl-heptyl)-phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5-diphenyl-1,6,10,15-tetrahydro-imidizo[4,5-h:4',5'-h']diisochinolin-7,9,14,16-tetraon



8,15-Bis-(1-hexylheptyl)phenanthra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5-diphenyl-1,6,10,15-tetrahydro-imidizo[4,5-h:4',5'-h']diisochinolin-7,9,14,16-tetraon (**6**) (0.050 g, 0.051 mmol), Kaliumcarbonat (0.050 g, 0.360 mmol) und *p*-tert-Butylbenzylbromid (0.200 g, 0.880 mmol) werden in DMF

(5 mL) gelöst bzw. suspendiert und auf 100 °C erhitzt. Es wird zwei Stunden lang bei 100 °C gerührt.

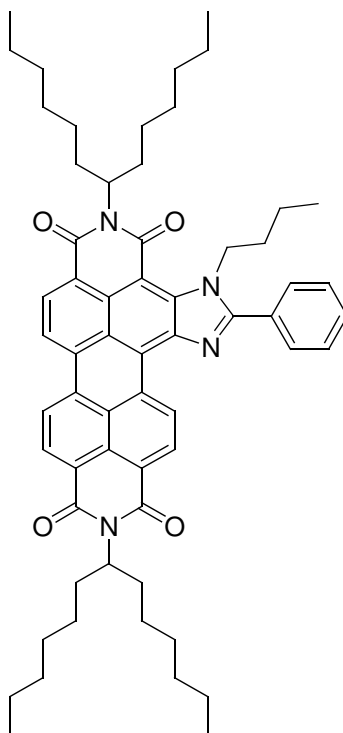
Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von 2 N Salzsäure abgebrochen. Der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und bei 100 °C getrocknet. Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform als Eluent. Als erste Fraktion wird das Substitutionsprodukt eluiert. Nach Umstellung auf ein Gemisch aus Chloroform und Methanol (50:1) wird das nicht verbrauchte Edukt erhalten.

Ausbeute: 0.006 g grün-schwarzer Farbstoff

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%) = 1278.6 (34.0) [M^+], 1134.3 (3.3), 1132.6 (40.0) [M^+ -p-*tert*-Butylbenzyl], 986.6 (76.0) [M^+ - 2 × p-*tert*-Butylbenzyl].

4.5.2 Substitutionsreaktionen mit aliphatischen Halogeniden

4-Butyl-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**39**)



Variante A

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**) (0.100 g, 0.115 mmol), 1-Iodbutan (0.635 g, 3.45 mmol) und Kaliumcarbonat (0.120 g, 0.868 mmol) werden in DMF (5 mL) suspendiert und 4 h lang auf 100°C erhitzt. Zu der noch lauwarmen Reaktionsmischung wird HCl (2 N, 50 mL) gegeben. Das Rohprodukt fällt als Feststoff aus, wird abfiltriert und getrocknet, in Chloroform aufgenommen und säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Variante B

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**8**) (0.120 g, 0.138 mmol), 1-Iodbutan (0.762 g, 4.14 mmol) und Kaliumcarbonat (0.300 g, 2.17 mmol) werden in DMPU (5 mL) suspendiert und für 6 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend wird weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es erfolgt Zugabe von HCl (2 N, 50 mL) zum Abbruch der Reaktion. Das Rohprodukt fällt als Feststoff aus, wird abfiltriert und getrocknet, in Chloroform aufgenommen und zur Entfernung von nicht regiertem 1-Iodbutan säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: **Variante A:** 0.048 g (45 %) dunkelrot bis schwarzer Feststoff

Variante B: 0.095 g (74 %)

Schmelzpunkt: 236-237 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.76

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3062.8 w, 2954.3 m, 2922.6 s, 2855.1 s, 1686.5 s, 1644.5 s, 1591.3 m, 1574.4 m, 1529.3 w, 1484.2 w, 1424.0 m, 1408.1 w, 1378.6 w, 1330.3 s, 1252.4 m, 1221.3 w, 1178.6 w, 1101.3 w, 1025.7 w, 874.5 w, 841.9 w, 808.0 m, 772.1 w, 750.0 w, 587.6 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.56 (t, 3J = 7.4 Hz, 3 H, CH_3), 0.80-0.82 (m, 14 H, CH_3 und CH_2), 1.22-1.31 (m, 34 H, CH_2), 1.84-1.91 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}$), 2.29-2.24 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}$), 4.97 (t, 3J = 12.0 Hz, 2 H, $N\text{-CH}_2$), 5.16-5.24 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}$), 7.67-7.68 (m, 3 H, CH_{aryl}), 7.99-8.01 (m, 2 H, CH_{aryl}), 8.71-8.74 (m, 5 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.82 ppm (d, 3J =12.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

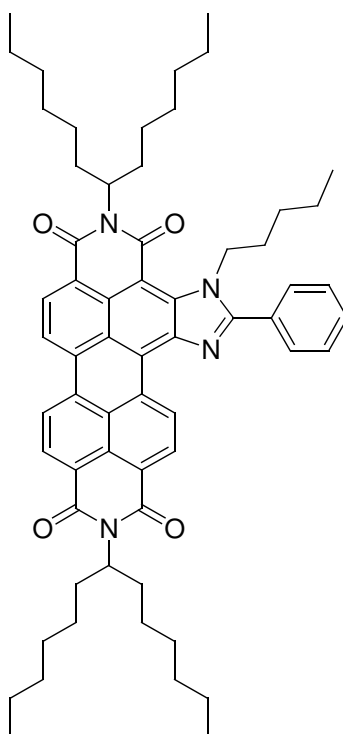
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 376.6 (0.79), 395.2 (0.09), 438.8 (0.11), 502.4 (0.16), 539.2 (0.52), 583.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 539 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 596.2 (1.00), 647.5 \text{ nm} (0.45)$.

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 539 \text{ nm}$, $E_{539 \text{ nm}} = 0.0165/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS ($\text{C}_{68}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_4$):
 ber.: m/z 926.5710;
 gef.: m/z 926.5721. $\Delta = + 0.0011$.

4-Pentyl-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo-[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (40)



Variante A

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**) (0.100 g, 0.115 mmol), 1-Iodpentan (0.683 g, 3.45 mmol) und Kaliumcarbonat (0.120 g, 0.868 mmol) werden in DMF (5 mL) suspendiert und für 6 h auf 100 °C

erhitzt. Zu der noch lauwarmen Reaktionsmischung wird HCl (2 N, 50 mL) gegeben. Das Rohprodukt fällt als Feststoff aus, wird abfiltriert und getrocknet, in Chloroform aufgenommen und zur Entfernung von nicht regiertem 1-Iodpentan säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt. Danach erfolgt ein zweiter säulenchromatographischer Reinigungsschritt über basisches Aluminiumoxid mit Toluol als Eluent. Für diesen wird der Farbstoff in Toluol gelöst und mit DBU versetzt. Nicht substituiertes 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**8**) bleibt als deprotonierte Spezies an der stationären Phase haften.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Variante B

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**8**) (0.100 g, 0.115 mmol), 1-Iodpentan (0.683 g, 3.45 mmol) und Kaliumcarbonat (0.120 g, 0.868 mmol) werden in DMPU (5 mL) suspendiert und für 6 h auf 100 °C erhitzt. Zu der noch lauwarmen Reaktionsmischung wird HCl (2 N, 50 mL) gegeben. Das Rohprodukt fällt als Feststoff aus, wird abfiltriert und getrocknet; in Chloroform aufgenommen und zur Entfernung von nicht regiertem 1-Iodpentan säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: Variante A 0.075 g (69 %) dunkelrot bis schwarzer Feststoff
Variante B 0.090 g (83 %)

Schmelzpunkt: 232-234 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.59

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3061.2 w, 2954.1 m, 2922.7 s, 2854.7 s, 1686.7 s, 1644.5 s, 1591.1 m, 1529.6 w, 1484.3 w, 1454.7 w, 1424.7 w, 1408.1 w, 1378.5 w, 1331.0 s, 1251.8 m, 1222.8 w, 1179.2 w, 1101.9

w, 1025.9 w, 929.9 w, 874.0 w, 842.2 w, 808.4 w, 771.9 w 749.8 w cm^{-1} .

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.57 (t, $^3J=7.3$ Hz, 3H, CH_3), 0.66-0.75 (br, 2H, CH_2), 0.78-0.83 (m, 12H, CH_3), 0.88-0.96 (m, 2 H, CH_2), 1.15-1.43 (m, 32H, CH_2), 1.82-1.95 (m, 4H, β – CH), 2.21-2.40 (m, 4H, β –CH), 4.93 (t, $^3J=6.8$ Hz, 2 H, $N\text{-CH}_2$), 5.15-5.30 (m, 2H, $N\text{-CH}$), 7.66-7.67 (m, 3H, CH_{aryl}), 7.98-7.99 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.66-8.73 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.77 ppm (d, $^3J = 6$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 13.9, 14.3, 22.2, 22.8, 22.9, 27.2, 27.4, 28.4, 28.7, 29.5, 29.6, 32.0, 32.0, 32.7, 49.4, 54.8, 121.5, 122.8, 123.9, 127.0, 127.3, 129.3, 130.2, 130.5, 131.3, 131.6, 135.1, 145.1, 163.9 164.1, 165.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 377.2 (0.09), 396.0 (0.10), 440.2 (0.11), 502.8 (0.16), 539.8 (0.52), 584.2 nm (1.00).

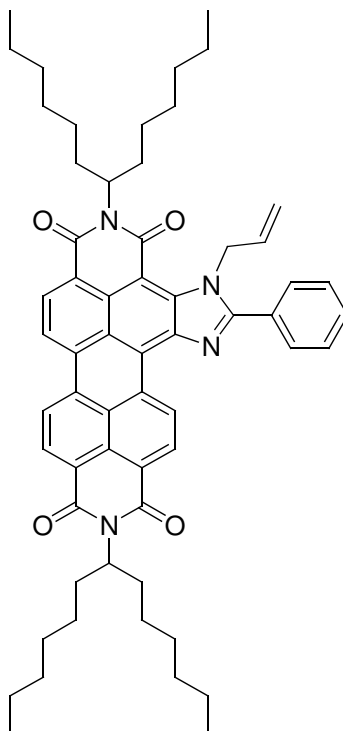
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 540$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 596.6 (1.00), 650.1 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 540$ nm, $E_{540 \text{ nm}} = 0.0146/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS ($\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_4$):	ber.:	m/z 941.5900;	
	gef.:	m/z 941.5924	$\Delta = + 0.0024$.

$\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_4$ (961.3):	ber.	C 79.11, H 5.95, N 8.14;
	gef.	C 78.99, H 5.91, N 8.51.

4-(*Prop-2-enyl*)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo [4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**41**)



Variante A

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**8**) (0.100 g, 0.115 mmol), Allyliodid (0.570 g, 3.45 mmol) und Kaliumcarbonat (0.120 g, 0.868 mmol) werden in DMF (5 mL) suspendiert und für 6 h auf 100 °C erhitzt. Zu der noch lauwarmen Reaktionsmischung wird HCl (2 N, 50 mL) gegeben. Das Rohprodukt fällt als Feststoff aus, wird abfiltriert und getrocknet, in Chloroform aufgenommen und zur Entfernung von nicht regiertem Allyliodid säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt. Danach erfolgt ein zweiter säulenchromatographischer Reinigungsschritt über basisches Aluminiumoxid mit Toluol als Eluent. Für diesen wird der Farbstoff in Toluol gelöst und mit DBU versetzt. Nicht substituiertes 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**8**) bleibt als deprotonierte Spezies an der stationären Phase haften.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol

ausgefällt.

Variante B

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**8**) (0.500 g, 0.574 mmol), Allylbromid (3.12 g, 17.2 mmol) und Kaliumcarbonat (1.50 g, 10.9 mmol) werden in DMPU (25 mL) suspendiert und 24 h lang bei 65 °C gerührt. Zu der noch lauwarmen Reaktionsmischung wird HCl (2 N, 250 mL) gegeben. Das Rohprodukt fällt aus, wird abfiltriert und getrocknet.

Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen und zur Entfernung von nicht regiertem Allylbromid säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (2:1) als Eluent gereinigt.

Ausbeute:	Variante A	0.094 g (90 %)
	Variante B	0.508 g (97.1 %)

Schmelzpunkt: 246-248 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.52

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3062.0 w, 2953.7 m, 2921.5 s, 2854.4 m, 2360.3 w, 2338.1 w, 1742.1. w, 1686.0 vs, 1643.6 vs, 1590.7 s, 1530.3 w, 1484.8 w, 1464.8 w, 1423.9 w, 1406.5 w, 1378.2 w, 1354.3 w, 1330.0 vs, 1251.7 m, 1219.5 w, 1179.5 w, 1103.6 w, 1076.4 w, 1025.9 w, 986.2 w, 934.3 m, 874.3 m, 843.3 m, 808.1 s, 773.9 m, 750.0 s, 739.5 m, 723.7 w, 700.6 m, 679.8 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.82 (t, 3J =7.0 Hz, 12H, CH_3), 1.16-1.40 (m, 32H, CH_2), 1.82-1.92 (m, 4H, β -CH), 2.20-2.34 (m, 4H, β -CH), 4.44-4.64 (br, 1H, CH_{allyl}), 4.81-4.88 (br, 1H, CH_{allyl}), 5.15-5.22 (m, 2H, α - CH_2), 5.42-5.60 (br, 3H, N -CH + CH_{allyl}), 7.64-7.68 (m, 3H, CH_{aryl}), 7.95-8.00 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.60-8.79 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.75 ppm (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.8, 22.8, 27.2, 27.3, 29.5, 29.5, 32.0, 32.1, 32.7, 51.3, 54.9, 55.3, 121.5, 122.8, 123.9, 125.6, 127.0, 127.3, 129.3, 129.9, 130.4, 130.4, 131.5, 132.5,

135.0, 139.6, 144.8, 163.4, 164.1, 165.1 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 376.0 (8070), 395.4 (8980), 500.3 (14530), 536.9 (43870), 581.3 nm (82740).

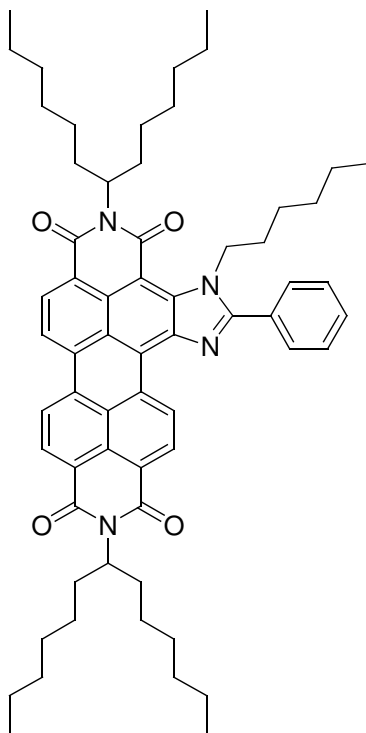
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 537.5 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 594.6 (1.00), 644.2 nm (0.32).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 537.5 nm, $E_{537.5 \text{ nm}}$ = 0.0141/1 cm, CHCl₃, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

HRMS (C₆₀H₇₀N₄O₄):	ber.:	m/z 910,5397;	
	gef.:	m/z 910.5379	Δ = - 0.0018.

C₆₀H₇₀N₄O₄ (911.22):	ber.	C 79.09, H 7.74, N 6.15;
	gef.	C 78.87, H 7.71, N 5.83.

4-Hexyl-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**42**)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**8**) (0.100 g, 0.115 mmol), 1-Bromhexan (0.570 g, 3.45 mmol) und Kaliumcarbonat (0.300 g, 2.17 mmol) werden in DMPU (5 mL) suspendiert und 3 h lang auf 100 °C erhitzt. Zu der noch lauwarmen Reaktionsmischung wird HCl (2 N, 50 mL) gegeben. Anschließend wird die wässrige Phase dreimal mit Chloroform (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Chloroform destillativ entfernt.

Es wird in Chloroform aufgenommen und zur Entfernung von nicht regiertem 1-Bromhexan säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent gereinigt.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.086 g (78 %)

Schmelzpunkt: 225-227 °C

R_f(Kieselgel/Chloroform): 0.59

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.60 (t, ³J=7.3 Hz, 3H, CH₃), 0.67-0.75 (br, 2H, CH₂), 0.76-0.82 (m, 12H, CH₃), 0.83-0.90 (m, 2H, CH₂), 0.92-01.10 (m, 2H, CH₂), 1.16-1.44 (m, 34H, CH₂), 1.82-1.96 (m, 4H, β -CH), 2.20-2.40 (m, 4H, β -CH), 4.93 (t, ³J=6.7 Hz, 2H, N-CH₂), 5.15-5.31 (m, 2H, α -CH), 7.61-7.70 (m, 3H, CH_{aryl}), 7.96-8.01 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.60-8.82 (m, 5H, CH_{perylene}), 10.76 ppm (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, CH_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 13.9, 14.3, 22.5, 22.8, 22.9, 25.9, 27.2, 27.4, 28.9, 29.5, 29.6, 31.2, 32.0, 32.1, 32.7, 49.4, 54.8, 121.4, 122.8, 123.8, 127.0, 127.3, 129.3, 130.2, 130.5, 131.3, 131.6, 145.1, 163.9 ppm.

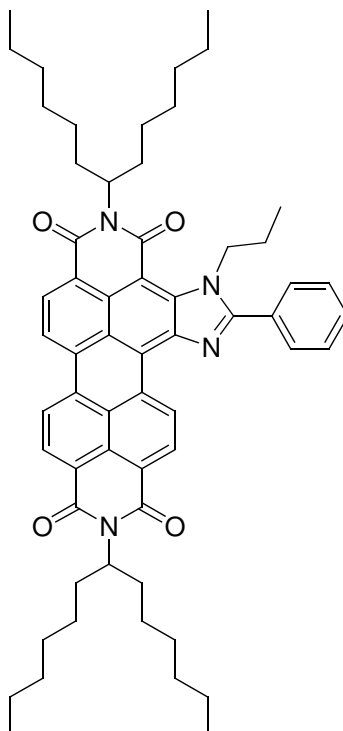
UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 377.1 (0.11), 394.7 (0.12), 500.9 (0.18), 539.0 (0.53), 583.7 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 539 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 596.8 (1.00), 650.1 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 539 nm, $E_{539 \text{ nm}}$ = 0.0167/1 cm, CHCl₃, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

HRMS (C₆₃H₇₈N₄O₄): ber.: m/z 954.6023;
gef.: m/z 954.6014 Δ = - 0.0007.

4-Propyl-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**43**)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**8**) (0.150 g, 0.172 mmol), 1-Iodpropan (0.877 g, 5.16 mmol) und Kaliumcarbonat (0.400 g, 2.89 mmol) werden in DMPU (7.5 mL) suspendiert und 2,5 h lang auf 90 °C erhitzt. Zu der noch lauwarmen Reaktionsmischung wird HCl (2 N, 50 mL) gegeben. Das Rohprodukt fällt aus, wird abfiltriert und bei 100 °C getrocknet, in Chloroform aufgenommen und säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (4:1) als Eluent gereinigt.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.134 g (85.3 %)

Schmelzpunkt: 235-236 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform/*iso*-Hexan 3:1): 0.36

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.0 m, 2922.8 s, 2855.1 m, 1738.5 w, 1687.5 vs, 1645.5 vs, 1591.6 s, 1528.7 w, 1483.9 w, 1454.0 w, 1424.2 m, 1406.2 w, 1378.0 w, 1364.4 w, 1353.8 w, 1331.6 vs, 1252.2 m, 1225.5 w, 1174.5 w, 1101.2 w, 1025.2 w, 980.8 w, 933.6 w, 874.0 w, 843.3 w, 808.2 s, 773.4 w, 748.8 s, 721.9 w, 700.6 m, 677.9 w cm^{-1} .

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.43 (s, 3H, CH_3), 0.80 (t, $^3J=7.0$ Hz, 12H, CH_3), 1.13-1.44 (m, 34H, CH_2), 1.79-1.95 (m, 4H, β -CH), 2.17-2.41 (m, 4H, β -CH), 4.89 (t, $^3J=7.0$ Hz, 2H, N- CH_2), 5.12-5.31 (m, 2H, α - CH_2), 7.61-7.71 (m, 3H, CH_{aryl}), 7.96-8.01 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.57-8.81 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.76 ppm (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 10.9, 14.3, 22.2, 22.8, 27.2, 27.2, 27.3, 29.4, 29.5, 32.0, 32.0, 32.6, 32.7, 54.8, 121.5, 122.8, 123.2, 123.9, 126.7, 127.0, 127.3, 129.3, 129.8, 130.2, 130.6, 131.3, 131.6, 135.0, 145.1, 164.0 ppm.

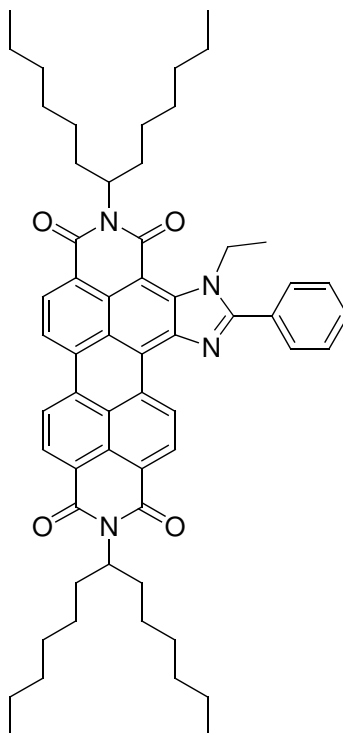
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 357.2 (0.10), 378.6 (0.12), 395.8 (0.13), 457.4 (0.15), 494.8 (0.24), 535.4 (0.57), 583.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 535.4$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 594.0 (1.00), 647.1 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 535.4$ nm, $E_{535.4 \text{ nm}} = 0.0088/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS ($\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_4$):	ber.:	m/z 912.5554	
	gef.:	m/z 912.5532	$\Delta = - 0.0022$.

4-Ethyl-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**44**)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**) (0.150 g, 0.172 mmol), 1-Iodethan (0.877 g, 5.16 mmol) und Kaliumcarbonat (0.400 g, 2.89 mmol) werden in DMPU (7.5 mL) suspendiert und 12 h lang bei 65 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird zu der noch lauwarmen Reaktionsmischung HCl (2 N, 50 mL) gegeben. Das Rohprodukt fällt nach Abdestillieren des Iodethans aus, wird abfiltriert und bei 100 °C getrocknet, in Chloroform aufgenommen und säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (4:1) als Eluent gereinigt. Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.131 g (84.7 %)

Schmelzpunkt: 245-246 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform/*iso*-Hexan 3:1): 0.36

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3060.0 w, 2953.7 m, 2922.9 s, 2855.1 s, 2362.1 w, 2335.7 w, 1738.4 w, 1687.4 vs, 1644.9 vs, 1591.8 s, 1528.6 w, 1483.9 w, 1459.6 w, 1445.5 w, 1424.1 w, 1406.5 w, 1374.7 w, 1353.5, 1330.5 vs, 1252.2 m, 1223.6 w, 1174.6 w, 1099.9 w, 1055.8 w, 1024.1 w, 980.6 w, 956.8 w, 933.9 w, 888.0 w, 873.1 w, 842.6 w, 807.9 s, 7770.4 m, 748.9 m, 719.6 w, 700.7 m, 667.9 w cm^{-1} .

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.80 (t, $^3J=7.0$ Hz, 12H, CH_3), 0.92 (t, $^3J=7.1$ Hz, 3H, CH_3), 1.14-1.43 (m, 32H, CH_2), 1.81-1.94 (m, 4H, $\beta\text{-CH}$), 2.20-2.39 (m, 4H, $\beta\text{-CH}$), 4.99 (q, $^3J=7.1$ Hz, 1H, N- CH_2), 5.11-5.30 (m, 2H, N- CH_2), 7.63-7.72 (m, 3H, CH_{aryl}), 7.94-8.04 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.53-8.80 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.74 ppm (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 22.8, 27.2, 27.2, 27.3, 29.5, 29.5, 32.0, 32.0, 32.0, 32.6, 32.7, 44.3, 54.9, 55.0, 55.2, 121.4, 122.7, 123.2, 123.7, 125.5, 126.6, 126.9, 127.2, 129.3, 129.3, 129.8, 130.1, 130.5, 131.3, 131.5, 131.8, 132.6, 134.6, 134.9, 145.1, 163.2, 164.1, 165.2 ppm.

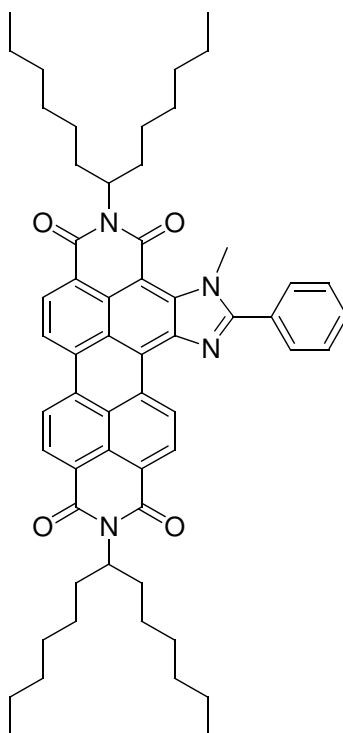
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 374.4 (0.12), 394.4 (0.12), 457.8 (0.15), 494.8 (0.24), 536.6 (0.58), 583.2 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 536.6$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 594.1 (1.00), 648.1 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 536.6$ nm, $E_{536.6 \text{ nm}} = 0.0124/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS ($\text{C}_{59}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_4$):	ber.:	m/z 898.5397	
	gef.:	m/z 898.5396	$\Delta = - 0.0001$.

4-Methyl-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (45)



Variante A:

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**8**) (0.100 g, 0.115 mmol) wird in THF (30 mL) gelöst und mit KOH (10 %, 2.5 mL) versetzt. Nachdem sich die Lösung Blau verfärbt hat, wird Dimethylsulfat (0.3 mL) zuge tropft. Nach 3 h Rühren bei RT gibt man Wasser (100 mL) zu. Das ausgefallene Farbstoff wird abfiltriert, über Nacht bei 110 °C getrocknet und säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Variante B:

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**8**) (0.150 g, 0.172 mmol), Methyljodid (0.732 g, 5.16 mmol) und Kaliumcarbonat (0.400 g, 0.289 mmol) werden in DMPU (7.5 mL) suspendiert und 20 h lang bei

Raumtemperatur gerührt. Es wird mit HCl (2N, 100 mL) die Reaktion abgebrochen. Das Rohprodukt fällt als schwarzer Farbstoff aus, wird abfiltriert und über Nacht bei 100 °C getrocknet. Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen und über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (4:1) als Eluent gereinigt.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: Variante A: 0.090 g (88 %) schwarz-violetter Farbstoff

Variante B: 0.119 g (78.2 %)

Schmelzpunkt: 252-253 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.80.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.8 m, 2922.3 s, 2854.5 m, 1688.8 s, 1645.9 s, 1588.8 s, 1528.5 w, 1486.3 w, 1462.8 w, 1424.1 w, 1404.1 w, 1332.2 s, 1253.5 m, 1219.9 w, 1179.2 w, 1099.5 w, 1023.2 m, 1016.0 w, 871.3 w, 808.0 m, 772.5 w, 746.0 m, 700.3 w, 600.0 w cm^{-1} .

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81-0.84 (m, 12H, CH_3), 1.12-1.46 (m, 32H, CH_2), 1.78-1.98 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.14-2.39 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.98 (s, 3H, CH_3) 5.12-5.24 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.65-7.70 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.04-8.11 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.47-8.7 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.66 ppm (d, $^3J = 8.1\text{Hz}$, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 22.8, 27.2, 27.2, 27.3, 29.5, 29.5, 32.0, 32.0, 32.6, 32.7, 39.2, 54.9, 55.0, 121.3, 122.3, 122.6, 123.1, 123.2, 123.6, 123.8, 125.1, 126.6, 126.8, 127.3, 129.2, 129.3, 129.8, 130.7, 131.2, 131.6, 132.5, 134.7, 134.9, 144.4, 163.2, 164.1, 165.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 377.5 (0.11), 394.5 (0.11), 437.6 (0.13), 502.9 (0.18), 540.2 (0.53), 584.8 nm (1.00)

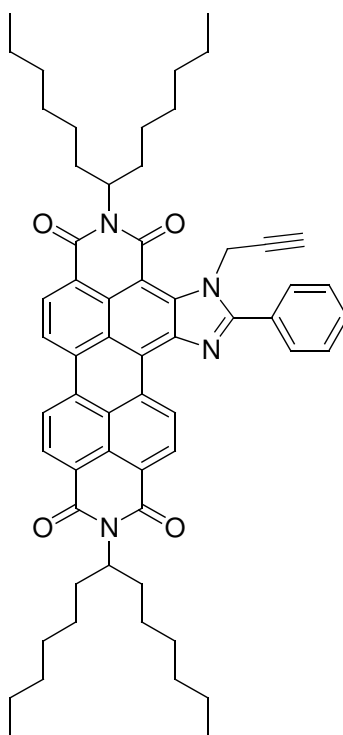
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 540\text{ nm}$): λ_{max} (I_{rel}) = 599.0 (1.00), 650.0 nm (0.44).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $E_{490 \text{ nm}} = 0.0094/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS ($\text{C}_{58}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_4$):
 ber. m/z : 884.524;
 gef. m/z : 884.522. $\Delta = -0.0020$

4.5.3 Substitutionsreaktionen mit terminal funktionalisierten aliphatischen Halogeniden

4-(Prop-2-ynyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**47**)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**) (0.300 g, 0.344 mmol), Propargylbromid (1.53 g, 10.3 mmol, 80 Proz. in Toluol) und Kaliumcarbonat (0.900 g, 6.517 mmol) werden in DMPU (15 mL) suspendiert und 24 h lang auf 85 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Toluol destillativ entfernt

und anschließend wird zur Reaktionsmischung HCl (2 N, 150 mL) gegeben. Das Rohprodukt fällt aus, wird abfiltriert und getrocknet.

Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen und zur Entfernung von nicht regiertem Allylbromid säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent gereinigt.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.212 g (67.7 %)

Schmelzpunkt: ≥ 250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.45

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3244.0 (w br), 2954.0 (m), 2922.2 (m), 2854.9 (m), 1686.4 (vs), 1642.0 (vs), 1588.9 (s), 1532.7 (w), 1486.0 (m), 1448.3 (w), 1425.3 (m), 1406.3 (w), 1379.3 (w), 1355.1 (w), 1331.3 (vs), 1252.8 (m), 1224.8 (w), 1179.9 (w), 1130.1 (w), 1109.7 (w), 1027.8 (w), 1005.8 (w), 982.8 (w), 933.5 (w), 873.3 (w), 846.0 (m), 809.5 (s), 773.0 (m), 749.6 (s), 722.0 (w), 699.8 (w), 678.5 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.82 (t, 3J = 6.8 Hz, 12H, CH_3), 1.15-1.44 (m, 32H, CH_2), 1.82-1.95 (m, 4H, $\beta\text{-CH}$), 1.99 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.21-2.36 (m, 4H, $\beta\text{-CH}$), 5.14-5.30 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 5.67 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{propargyl}}$), 7.65-7.75 (m, 3H, CH_{aryl}), 7.99-8.03 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.53-8.78 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.68 ppm (d, 3J = 8.0 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.7, 22.8, 22.9, 27.2, 27.4, 29.5, 29.6, 29.9, 32.0, 32.1, 32.7, 32.8, 39.7, 54.9, 55.4, 74.0, 77.6, 121.6, 122.5, 122.8, 123.1, 124.0, 125.6, 126.9, 127.3, 129.1, 129.3, 129.5, 130.5, 131.4, 131.8, 132.6, 134.9, 139.1, 144.7, 162.9, 164.0, 165.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 375.2 (9090), 395.3 (10760), 434.6 (11280), 498.4 (17060), 534.8 (52420), 579.0 nm (95910).

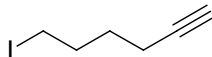
Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 534 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 591.6 (1.00), 643.0 \text{ nm} (0.47)$.

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 534 \text{ nm}$, $E_{534 \text{ nm}} = 0.0119/1 \text{ cm}$, CHCl₃, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS (C₆₀H₆₈N₄O₄):
ber.: m/z 908.5241;
gef.: m/z 908.5216 $\Delta = -0.0025$.

C₆₀H₆₈N₄O₄ (909.21):
ber. C 79.26, H 7.54, N 6.16;
gef. C 79.13, H 7.62, N 6.14.

*Iodhex-1-in*⁵⁴ (**46**)



Natriumiodid (19.0 g, 128 mmol) wird in Aceton (150 mL) bis zur vollständigen Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Lösung wird langsam 6-Chlorhex-1-in (2.50 g, 21.4 mmol) getropft. Es wird auf 75 °C erhitzt und 16 h lang bei 75 °C gerührt, wobei nach kurzer Zeit das Ausfallen eines farblosen Niederschlags zu beobachten ist. Das Lösungsmittel wird entfernt und es erfolgt Zugabe von Wasser (20 mL). Das Rohprodukt wird dreimal mit Diethylether (30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt über fraktionierende Destillation (150 mbar, 120 °C).

Ausbeute: 2.76 g (62.0 %) farblose Flüssigkeit

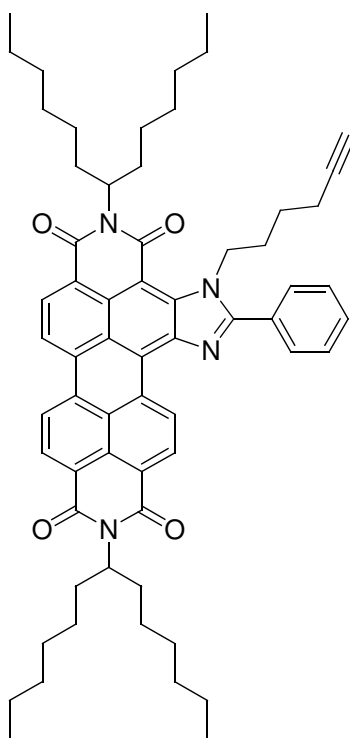
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3291.1 \text{ s}, 3007.5 \text{ w}, 2941.1 \text{ s}, 2861.8 \text{ m}, 2837.9 \text{ m}, 2117.2 \text{ m}, 1711.7 \text{ w}, 1451.6 \text{ m}, 1429.5 \text{ m}, 1350.0 \text{ w}, 1327.4 \text{ m}, 1286.3 \text{ m}, 1250.7 \text{ m}, 1211.6 \text{ s}, 1122.7 \text{ w}, 1072.1 \text{ w}, 1009.5 \text{ w}, 973.5 \text{ w}, 923.5 \text{ w}, 843.6 \text{ w}, 785.6 \text{ w}, 723.6 \text{ w cm}^{-1}$.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.61-1.71 (m, 2H, CH₂), 1.88-1.98 (m, 3H, CH₂ + C \equiv CH), 2.19-2.29 (m, 2H, CH₂-C \equiv C), 3.23 ppm (t, 2H, ³J=6.0 Hz, CH₂I).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 6.1, 17.4, 29.1, 32.2, 68.9, 83.6 ppm.

MS (DEI⁺, 70 eV): *m/z* (%): 208.1 (3.2) [M⁺], 155.1 (3.3) [M⁺ - C₃H₅], 141.0 (2.3) [M⁺ - C₄H₇], 127.0 (4.1) [I], 82.2 (5.6), 81.2 (100.0) [M⁺ - I], 80.2 (4.1), 79.2 (52.1), 78.2 (1.1), 77.1 (8.0), 66.1 (4.6), 65.1 (5.4) [M⁺ - CH₂I], 53.1 (33.0), 52.1 (4.8), 51.1 (3.8) [M⁺ - C₂H₄I].

4-(Hex-5-ynyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (48)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**) (0.219 g, 0.251 mmol), 6-Iodhex-1-in (**46**) (0.522 g, 2.51 mmol) und Kaliumcarbonat (0.600 g, 4.34 mmol) werden in DMPU (10 mL) suspendiert und 7 h lang bei

110 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird zur Reaktionsmischung HCl (2 N, 150 mL) gegeben. Das Rohprodukt fällt aus, wird abfiltriert und getrocknet.

Der zurückbleibende Feststoff wird in Chloroform aufgenommen und säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt.

Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.238 g (53.0 %)

Schmelzpunkt: 222-224 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.31

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3281.0 w, 2916.4 s, 2855.5 s, 1685.8 vs, 1644.5 vs, 1591.6 m, 1570.2 m, 1524.7 w, 1481.7 w, 1464.0 w, 1421.0 m, 1332.1 vs, 1256.7 m, 1221.3 w, 1180.8 w, 1107.5 w, 1074.7 w, 1021.6 w, 986.2 w, 933.1 w, 872.4 w, 839.6 w, 808.1 m, 773.8 w, 751.1 w, 723.3 w, 705.6 w, 674.2 w cm^{-1} .

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, 12H, $^3J=6.8$ Hz, CH_3), 0.91 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}$), 1.10-1.45 (m, 32H, CH_2), 1.46-1.64 (m, 3H, $(\text{CH}_2)\text{-(CH}_2)_2\text{-C}\equiv\text{C} + \text{C}\equiv\text{CH}$), 1.79 (t, 2H, $^4J=5.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}$), 1.82-1.95 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.40 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.98 (t, 2H, $^3J=6.4$ Hz, N-CH_2), 5.13-5.33 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.63-7.72 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.95-8.03 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.58-8.86 (m, 5H, CH_{aryl}), 10.78 ppm (d, 1H, $^3J=7.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 17.9, 22.8, 22.9, 25.0, 27.2, 27.3, 27.8, 29.5, 29.5, 32.0, 32.0, 32.7, 32.7, 54.9, 68.9, 83.2, 121.6, 122.9, 124.0, 127.1, 127.4, 129.4, 129.4, 129.4, 130.0, 130.5, 131.4, 131.6, 132.5, 132.5, 132.6, 135.1, 141.5, 145.1, 163.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 374.9 (7290), 394.7 (8020), 436.4 (9060), 500.9 (14170), 538.3 (41280), 583.0 nm (76690).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 538 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 595.9 (1.00), 647.4 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{exc} = 538 \text{ nm}$, $E_{538 \text{ nm}} = 0.0012/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%): 954.6 (6.9), 953.6 (26.8), 952.6 (69.0), 951.5 (100.0) [M^+], 934.5 (5.5), 770.9 (7.7), 769.9 (16.4), 768.9 (13.3) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 755.0 (6.5) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$], 751.9 (5.5), 588.4 (6.5), 587.4 (16.0), 586.3 (14.1) [$M^+ - 2 \text{ C}_{13}\text{H}_{27}$], 569.3 (6.7), 520.2 (7.6), 519.2 (10.8), 508.2 (9.4), 507.2 (30.7), 506.2 (36.7) [$M^+ - 2 \text{ C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_6\text{H}_9$], 391.2 (9.1), 390.2 (12.5) [$M^+ - 2 \text{ C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$].

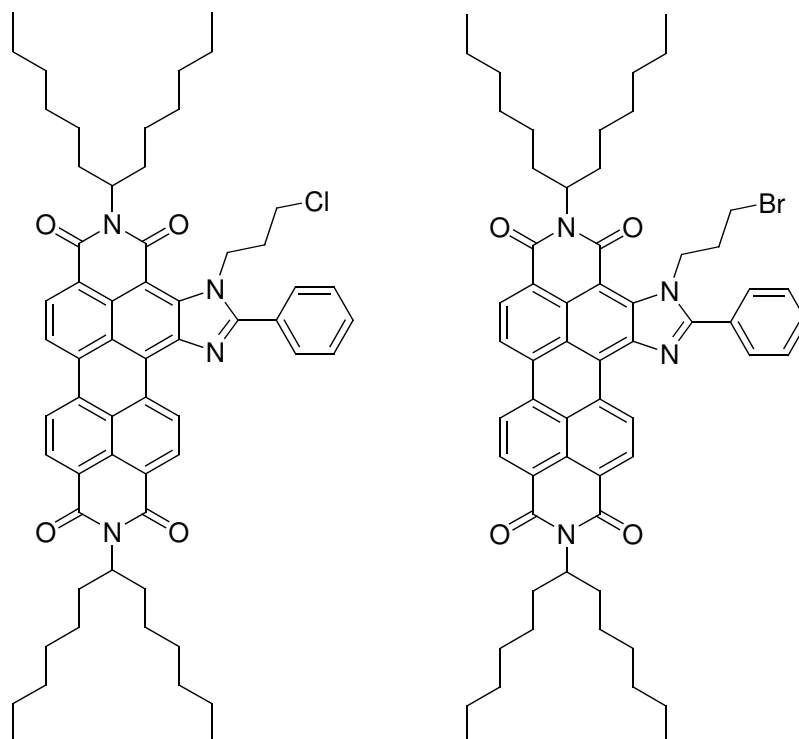
HRMS (C₆₃H₇₄N₄O₄):

ber.:	m/z 950.5710;	
gef.:	m/z 950.5683.	$\Delta = - 0.0027$.

C₆₃H₇₄N₄O₄ (951.2):

ber.	C 79.54, H 7.84, N 5.89;
gef.	C 79.08, H 7.73, N 5.72.

Gemisch aus 4-(3-Chlorpropyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**49**) und 4-(3-Brompropyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**50**) durch Umsetzung mit 1-Brom-3-chlorpropan



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**) (0.150 g, 0.172 mmol) wird zusammen mit 1-Brom-3-chlorpropan (0.813 g, 5.17 mmol), Kaliumcarbonat (0.450 g, 3.26 mmol) in DMPU (7.5 mL) suspendiert bzw. gelöst und 24 h lang bei 85 °C gerührt. Nach dem Erhitzen färbt sich die Lösung zunächst Blau, mit dem Fortschreiten der Reaktion tritt jedoch wieder eine wie zu Beginn violette Färbung ein.

Anschließend wird das Rohprodukt nach dem Abkühlen durch Zugabe von 2 N HCl ausgefällt. Der ausgefallene Farbstoff wird abfiltriert und bei 100 °C getrocknet. Die Aufreinigung des Feststoffs erfolgt nach dessen Aufnahme in wenig Chloroform säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent.

Das in Chloroform gelöste Produkt wird durch Zugabe von Methanol gefällt und anschließend

abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 0.124 g schwarz-violetter Feststoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.41

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C): δ = 0.82 (t, 12H, $^3J=6.9$ Hz, CH_3), 1.13-1.47 (m, 32H, CH_2), 1.79-2.02 (m, 6H, $\beta\text{-CH}_2 + \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$), 2.18-2.27 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.84 (1H, CH_2Br), 2.99 (1H, CH_2Cl), 5.10-5.35 (m, 4H, $\alpha\text{-CH} + \text{N-CH}_2$), 7.57-7.76 (m, 3H, CH_{aryl}), 7.94-8.07 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.56-8.89 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.82 ppm (d, 1H, $^3J=8.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 377.1 (0.10), 396.2 (0.11), 437.9 (0.12), 500.2 (0.17), 537.5 (0.53), 582.3 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 534$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 594.2 (1.00), 645.4 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 534$ nm, $E_{534\text{ nm}} = 0.0152/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

Chlorid

MS (DEI^+ , 70 eV): m/z (%): 950.3 (19.9), 949.3 (45.2), 948.3 (45.2), 947.3 (77.9) [M^+], 914.3 (23.0), 913.3 (49.6), 912.2 (66.2), 911.2 (100.0) [$M^+ - \text{Cl}$], 872.1 (8.0), 871.1 (14.5) [$M^+ - (\text{CH}_2)_3\text{Cl}$], 766.7 (8.4), 765.7 (12.0), 764.7 (11.9) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 755.9 (21.4), 754.0 (39.7) [$M^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$], 730.7 (8.5), 729.7 (15.9), 728.7 (14.5), 585.2 (8.5), 584.2 (14.2), 583.2 (21.3), 582.2 (24.0) [$M^+ - 2 \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 573.3 (26.0), 572.3 (30.5) [$M^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl} - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 548.1 (16.5), 547.1 (43.7), 546.1 (50.3), 545.1 (19.5), 520.1 (11.3), 519.1 (24.6), 507.1 (38.7), 506.1 (62.7) [$M^+ - (\text{CH}_2)_3\text{-Cl} - 2 \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 392.1 (17.0), 391.1 (53.4), 390.1 (77.4) [$M^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl} - 2 \text{C}_{13}\text{H}_{27}$].

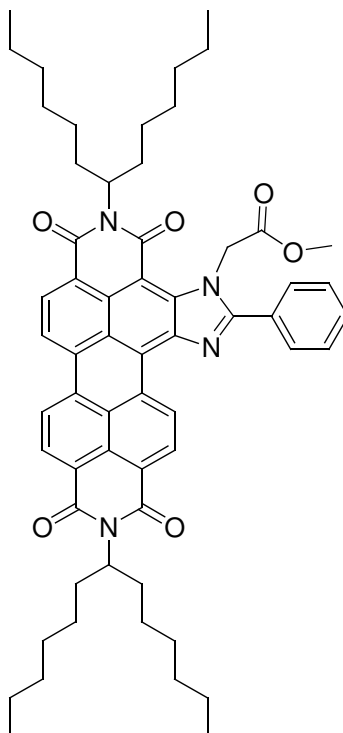
HRMS (C₆₁H₇₁³⁵ClN₄O₄): ber.: m/z 946.5164;
gef.: m/z 946.5162. $\Delta = - 0.0002$.

Bromid

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%): 994.4 (13.9), 993.4 (24.3), 992.4 (12.9), 991.4 (21.2) [M^+], 914.3 (23.0), 913.3 (49.6), 912.2 (66.2), 911.2 (100.0) [$M^+ - \text{Br}$], 872.1 (8.0), 871.1 (14.5) [$M^+ - (\text{CH}_2)_3\text{Br}$], 755.9 (21.4), 754.0 (39.7) [$M^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}$], 730.7 (8.5), 729.7 (15.9), 728.7 (14.5), 573.3 (26.0), 572.3 (30.5) [$M^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br} - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 548.1 (16.5), 547.1 (43.7), 546.1 (50.3), 545.1 (19.5), 520.1 (11.3), 519.1 (24.6), 507.1 (38.7), 506.1 (62.7) [$M^+ - (\text{CH}_2)_3\text{Br} - 2 \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 392.1 (17.0), 391.1 (53.4), 390.1 (77.4) [$M^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br} - 2 \text{C}_{13}\text{H}_{27}$].

HRMS (C₆₁H₇₁⁸¹BrN₄O₆): ber.: m/z 990.4659;
gef.: m/z 990.4673. $\Delta = + 0.0014$.

4-(Ethoxycarbonylmethyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**51**)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**) (0.200 g, 0.230 mmol), Bromessigsäureethylester (0.384 g, 2.30 mmol) und Kaliumcarbonat (0.600 g, 4.34 mmol) werden in DMPU (10 mL) suspendiert und 13 h lang bei 115 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird zur Reaktionsmischung HCl (2 N, 150 mL) gegeben. Das Rohprodukt fällt aus, wird abfiltriert und getrocknet, in Chloroform aufgenommen und zur Entfernung von nicht regiertem Allylbromid säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (2.5:1) als Eluent gereinigt.

Ausbeute: 0.018 g (8.2 %)

Schmelzpunkt: ≥ 250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.44

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.80 (t, ³J = 7.0 Hz, 12H, CH₃), 1.14-1.41 (m, 34H, CH₂), 1.79-1.95 (m, 4H, β -CH), 2.15-2.34 (m, 4H, β -CH), 4.12-4.23 (m, 2H, OCH₂), 5.10-5.28 (m, 2H, α -CH₂), 5.47 (br, 2H, NCH₂C=O), 7.62-7.69 (m, 3H, CH_{aryl}), 7.94-8.01 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.60-8.81 (m, 5H, CH_{perylene}), 10.80 ppm (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, CH_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.3, 14.4, 22.8, 22.8, 27.2, 27.2, 29.5, 32.0, 32.0, 32.6, 32.7, 51.8, 54.8, 55.0, 61.7, 121.6, 122.9, 124.1, 127.0, 127.6, 129.3, 129.5, 129.5, 130.4, 131.6, 131.7, 144.5, 163.0, 168.9 ppm.

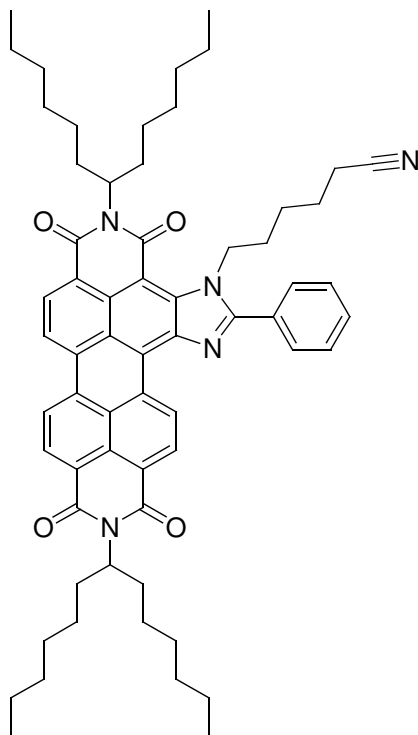
UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 376.4 (0.11), 395.6 (0.12), 435.2 (0.12), 500.0 (0.19), 536.4 (0.54), 580.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 534 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 592.2 (1.00), 644.2 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 534 nm, $E_{534 \text{ nm}}$ = 0.0152/1 cm, CHCl₃, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

HRMS (C₆₁H₇₂N₄O₆):	ber.:	m/z 956.5452;	
	gef.:	m/z 956.5451.	Δ = - 0.0001.

4-(5-Cyanopentyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def : 6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**52**)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**) (0.300 g, 0.344 mmol), 6-Bromhexannitril (1.81 g, 10.3 mmol) und Kaliumcarbonat (0.900 g, 6.51 mmol) werden in DMPU (15 mL) suspendiert und 4.5 h auf 110 °C erhitzt. Zu der noch lauwarmen Reaktionsmischung wird HCl (2 N, 150 mL) gegeben. Der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und getrocknet, in Chloroform aufgenommen und säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent gereinigt. Anschließend wird der Farbstoff aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 0.241 g (72.6 %) schwarz-violetter Feststoff

Schmelzpunkt: 198 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.41

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3053.1 w, 2964.8 m, 2921.5 vs, 2854.4 s, 2243.0 w, 1686.0 vs, 1644.4 vs, 1591.3 m, 1529.7 w, 1483.9 w, 1457.5 w, 1423.7 m, 1378.0 w, 1330.9 s, 1252.7 m, 1223.8 w, 1180.8 w, 1132.8 w, 1112.6 w, 1026.6 w, 981.1 w, 935.6 w, 875.0 w, 842.1 w, 807.9 m, 773.8 w, 749.6 w, 701.8 w, 675.2 w cm^{-1} .

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.83 (t, 12H, $^3J=6.9$ Hz, CH_3), 0.92 (s, 2H, CH_2), 1.17-1.45 (m, 36H, CH_2), 1.84-1.98 (m, 4H, $\beta\text{-CH}$), 2.04 (t, 2H, $^3J=7.1$ Hz, CH_2), 2.22-2.40 (m, 4H, $\beta\text{-CH}$), 5.00 (t, $^3J=6.7$ Hz, 2H, $N\text{-CH}_2$), 5.17-5.33 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.68-7.73 (m, 3H, CH_{aryl}), 7.98-8.02 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.61-8.84 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.76 ppm (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 17.1, 22.8, 22.8, 22.9, 24.8, 25.4, 27.2, 27.2, 27.4, 28.3, 29.4, 29.5, 29.5, 32.0, 32.0, 32.1, 32.6, 32.7, 48.8, 54.9, 55.0, 119.0, 121.5, 122.8, 123.2, 123.9, 125.8, 126.9, 127.3, 129.3, 129.5, 130.0, 130.5, 131.3, 131.5, 131.7, 132.6, 134.8, 134.9, 135.1, 144.9, 163.6, 164.0, 165.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 373.4 (0.12), 394.7 (0.13), 435.0 (0.14), 498.0 (0.21), 537.5 (0.56), 581.5 nm (1.00).

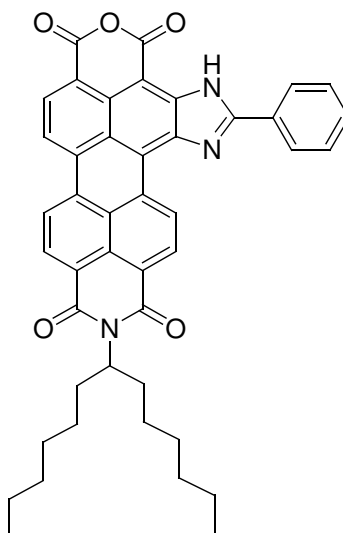
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 537$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 593.8 (1.00), 646.2 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 537$ nm, $E_{537 \text{ nm}} = 0.0112/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS ($\text{C}_{63}\text{H}_{75}\text{N}_5\text{O}_4$): ber.: m/z 965.5819;
gef.: m/z 965.5845. $\Delta = + 0.0026$.

4.6 Untersuchung von Substitutionsreaktionen am Perylenkern und Reaktionen mit Veränderungen des Perylengrundkörper

Einseitige Verseifung von 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon unter Bildung von **54**



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**8**) (0.500 g, 0.574 mmol) wird in *tert*-Butanol (50 mL) suspendiert und 1 h lang bei 110 °C bis zur vollständigen Lösung gerührt. Es erfolgt Zugabe von Kaliumhydroxid (0.94 g, 16.8 mmol). Es wird 3 h lang bei 110 °C refluxiert.

Man lässt etwas abkühlen und gibt 2 N Salzsäure (100 mL) zu. Der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und getrocknet.

Zur Entfernung von zweifach verseiftem Produkt wird der Feststoff in eine Extraktionshülse überführt und mit siedendem Chloroform extrahiert.

Weitere Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (50:1) als Eluent. **54** wird als dritte Bande erhalten.

Ausbeute: 0.075 g (18.9 %)

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform:Methanol 50:1): 0.50

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3416.4 w, 2923.2 s, 2853.9 m, 1766.0 vs, 1726.9 s, 1688.2 s, 1641.2 s, 1622.9 s, 1606.9 m, 1590.3 vs, 1532.3 w, 1484.2 w, 1470.7 w, 1455.2 m, 1412.7 m, 1373.8 w, 1339.4 w, 1319.3 s, 1300.3 m, 1254.1 m, 1228.8 w, 1208.0 w, 1182.6 vw, 1154.3 w, 1129.9 m, 1024.2 m, 998.0 w, 869.7 w, 841.2 w, 809.3 s, 778.1 w, 738.1 m, 705.9 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.83 (t, $^3J=7.1$ Hz, 6H, CH_3), 1.21-1.45 (m, 16H, CH_2), 1.91-2.04 (m, 2H, $\beta\text{-CH}$), 2.24-2.37 (m, 2H, $\beta\text{-CH}$), 5.24-5.39 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}_2$), 7.64-7.73 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.21-8.28 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.43-8.51 (s, 3H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.55-8.68 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.54 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.40 ppm (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.9, 27.3, 29.5, 30.0, 32.0, 54.9, 117.9, 118.6, 122.1, 122.7, 123.5, 126.3, 126.9, 127.9, 127.9, 129.8, 130.6, 131.4, 132.6, 132.9, 134.1, 134.2, 136.5, 144.5, 158.0, 160.2, 160.3, 163.1 ppm.

COSY-NMR (CDCl_3): Kreuzsignale von CH_{aryl} bzw. $\text{CH}_{\text{perylene}}$ bei δ = (7.68, 8.23), (8.48, 8.66), (8.60, 10.57) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 371.0 (8140), 392.2 (9240), 442.0 (12820), 468.4 (14450), 544.4 (36880), 587.2 nm (64020).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 544.2$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 606.9 (1.00), 659.1 nm (0.59).

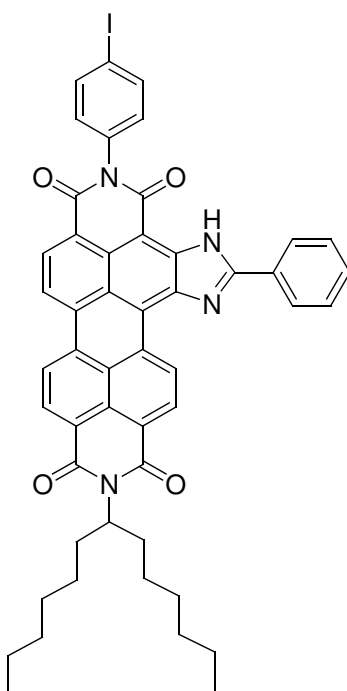
Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 544.2$ nm, $E_{544.2 \text{ nm}} = 0.0168/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

MS (DEI^+ , 70 eV): m/z (%) = 691.7 (7.5), 690.7 (29.0), 689.7 (58.5) [M^+], 509.2 (12.8), 508.2 (51.8), 507.2 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_5$):	ber.	m/z : 689.2890;	
	gef.	m/z : 689.2897.	$\Delta = 0.0007$

C₄₄H₃₉N₃O₅ (689.8): ber. C 76.61, H 5.70, N 6.09;
gef. C 76.13, H 5.67, N 6.01.

2-(1-Hexylheptyl)-11-(4-iodophenyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (56)



54 (0.035 g, 0.051 mmol) und 4-Iodanilin (0.034 g, 0.153 mmol) werden mit Imidazol (4 g) überschichtet. Es wird auf 140 °C erhitzt. Dabei löst sich der Farbstoff und es bildet sich eine pinkfarbene Lösung. Es wird 4.5 h lang bei 140 °C gerührt.

Anschließend erfolgt Abbruch der Reaktion durch Zugabe von 2 N Salzsäure (50 mL). Der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und bei 100 °C getrocknet.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Ethanol (50:1) als Eluent.

Ausbeute: 0.036 g (80.0 %)

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform:Ethanol 50:1): 0.19

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.83 (t, $^3J=7.0$ Hz, 6H, CH_3), 1.19-1.45 (m, 16H, CH_2), 1.95-2.04 (m, 2H, $\beta\text{-CH}$), 2.24-2.35 (m, 2H, $\beta\text{-CH}$), 5.13-5.28 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}_2$), 7.14 (t, $^3J=8.4$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.60-7.70 (m, 3H, CH_{aryl}), 7.87-7.91 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.15-8.22 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.25-8.64 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.43 (s br, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.25-11.34 ppm (br, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.9, 27.4, 27.6, 29.5, 29.9, 30.0, 32.0, 32.1, 32.7, 54.9, 94.74, 121.5, 122.0, 122.5, 122.7, 123.2, 124.4, 126.2, 126.6, 127.9, 128.0, 129.1, 129.7, 130.1, 130.6, 130.9, 131.0, 132.2, 132.6, 134.6, 135.2, 135.2, 135.4, 138.8, 143.9, 157.3, 163.5, 163.5, 164.7, 164.9, 165.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 377.0 (0.10), 395.8 (0.10), 441.8 (0.16), 466.4 (0.17), 546.8 (0.53), 591.0 nm (1.00).

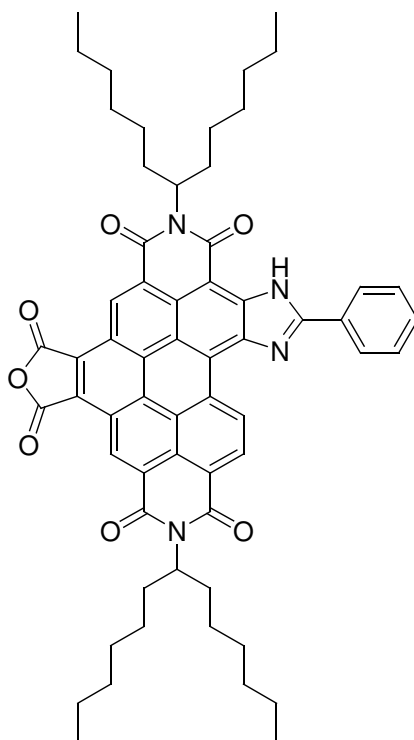
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 547 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 602.9 (1.00), 654.3 nm (0.51).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 547 nm, $E_{547\text{ nm}}$ = 0.0128/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

HRMS ($\text{C}_{50}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_4^{127}\text{I}$):	ber.	m/z : 890.2329;	
	gef.	m/z : 890.2311.	Δ = - 0.0018

$\text{C}_{50}\text{H}_{43}\text{IN}_4\text{O}_4$ (890.8):	ber.	C 67.41, H 4.87, N 6.29;
	gef.	C 68.08, H 5.30, N 5.97.

Diels-Alder-Reaktion von *2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon* mit *Maleinsäureanhydrid* (**60**)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**8**) (0.410 g, 0.471 mmol), Maleinsäureanhydrid (9.61 g, 94.2 mmol) und *p*-Chloranil (0.232 g, 0.942 mmol) werden in Nitrobenzol gelöst und auf 210 °C erhitzt. Es wird unter Beibehaltung der Temperatur 4 Tage gerührt.

Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 2 N Salzsäure (100 mL) zu. Anschließend wird das Nitrobenzol mittels Wasserdampfdestillation entfernt. Diese wird so lang durchgeführt, bis in der wässrigen Phase kein Nitrobenzol mehr zu riechen ist. Der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und getrocknet.

Reinigung erfolgt im ersten Schritt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (30:1) zur Entfernung der Edukte. Anschließend wird auf ein Gemisch aus Chloroform und Eisessig (20:1) umgestellt und die Produktfraktion eluiert.

Der reine Farbstoff wird durch nochmalige Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Eisessig (50:1) erhalten.

Ausbeute: 0.173 g (38.3 %)

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform/Eisessig 50:1): 0.14

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3409.9 m, 2953.1 m, 2923.8 vs, 2853.2 s, 1838.8 s, 1773.6 s, 1703.3s, 1662.3 s, 1645.6 vs, 1628.0 s, 1584.5 w, 1531.4 m, 1475.5 w, 1455.2 m, 1426.4 m, 1401.7 m, 1337.2 s, 1313.4 vs, 1265.4 w, 1216.7 m, 1188.1 m, 1140.6 m, 1125.9 w, 1054.8 w, 935.6 w, 898.2 w, 873.3 vw, 815.3 w, 783.6 w, 761.9 w, 747.8 vw, 725.1 vw, 711.5 vw cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 °C): δ = 0.76-0.89 (m, 12H, CH_3), 1.17-1.55 (m, 32H, CH_2), 1.94-2.12 (m, 4H, $\beta\text{-CH}$), 2.28-2.46 (m, 4H, $\beta\text{-CH}$), 5.21-5.38 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 7.68-7.77 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.41-8.49 (m, 2H, CH_{aryl}), 9.31 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.21 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.23 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.54 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.88 ppm (s, 1H, NH).

COSY-NMR (CDCl_3): Kreuzsignale von CH_{aryl} bzw. $\text{CH}_{\text{perylene}}$ bei δ = (7.82, 8.56), (9.40, 11.63) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 303.2 (28510), 365.0 (22680), 380.2 (24220), 398.4 (29560), 419.4 (40860), 494.2 (33070), 530.8 nm (45250).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 493.6 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 548.5 (1.00), 593.0 nm (0.60).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 493.6 nm, $E_{493.6 \text{ nm}}$ = 0.0173/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.78

Fluoreszenzquantenausbeute 2 (λ_{exc} = 419 nm, $E_{419 \text{ nm}}$ = 0.0219/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.63

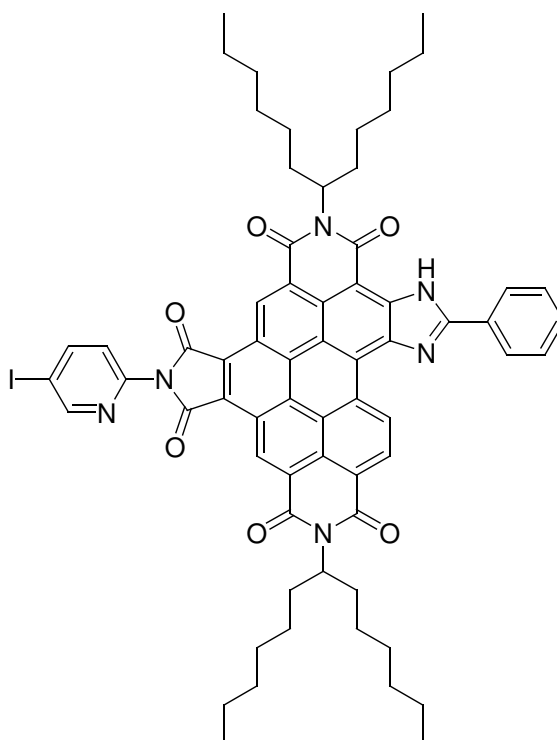
MS (DEI^+ , 70 eV): m/z (%) = 967.3 (3.8), 966.3 (23.8), 965.3 (37.1) [M^+], 784.7 (14.9), 783.7

(40.2), 782.7 (44.0) [$M^+ - C_{13}H_{26}$], 602.2 (24.5, 601.2 (77.0), 600.2 (100) [$M^+ - 2 C_{13}H_{26}$], 530.1 (5.2), 529.1 (14.4), 528.1 (12.1) [$M^+ - 2 C_{13}H_{26} - CO_2 - CO$].

HRMS ($C_{61}H_{64}N_4O_7$): ber.: m/z 964.4775
 gef.: m/z 964.4784 $\Delta = + 0.0009$.

$C_{61}H_{64}N_4O_7$ (965.2): ber. C 75.91, H 6.68, N 5.80;
 gef. C 76.17, H 6.93, N 5.55.

Trisimid **61**



60 (0.130 g, 0.135 mmol), 5-Iod-2-pyridinamin (0.296 g, 1.35 mmol) werden in Chinolin (7.5 mL) gelöst und auf 160 °C erhitzt. Es wird 22 h lang bei 160 °C gerührt.

Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 2 N Salzsäure (100 mL) zu. Der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und getrocknet.

Reinigung erfolgt im ersten Schritt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit

Dichlormethan als Eluent. Die Produktfraktion wird als erste Bande erhalten.

Ausbeute: 0.071 g (45.2 %)

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel/Dichlormethan): 0.50

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 °C): δ = 0.72-0.91 (m, 12H, CH_3), 1.05-1.65 (m, 32H, CH_2), 1.93-2.15 (m, 4H, $\beta\text{-CH}$), 2.30-2.49 (m, 4H, $\beta\text{-CH}$), 5.24-5.39 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 7.66-7.79 (m, 4H, CH_{aryl} und $\text{CH}_{\text{pyridin}}$), 8.31-8.45 (m, 3H, CH_{aryl} und $\text{CH}_{\text{pyridin}}$), 8.98 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{pyridin}}$), 9.22 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.15 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.37 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.36 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.71 ppm (s, 1H, NH).

COSY-NMR (CDCl_3): Kreuzsignale von CH_{aryl} bzw. $\text{CH}_{\text{perylene}}$ bei δ = (7.70, 8.35), (9.22, 11.36) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 399.6 (0.72), 419.6 (1.00), 491.4 (0.69), 527.6 nm (0.90).

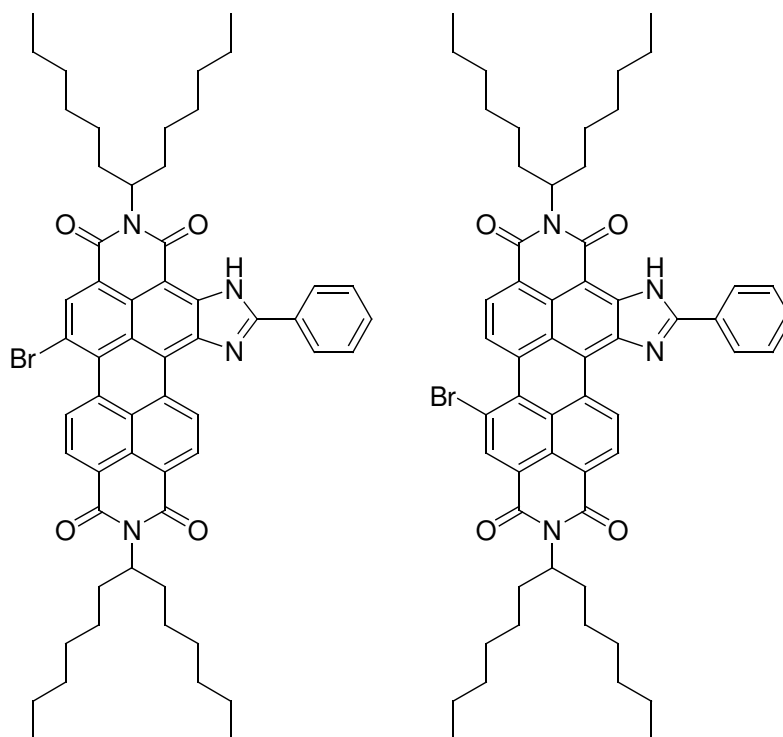
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 491.6 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 544.3 (1.00), 586.5 nm (0.58).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 491.6 nm, $E_{491.6 \text{ nm}}$ = 0.0233/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.70

Fluoreszenzquantenausbeute 2 (λ_{exc} = 399.6 nm, $E_{399.6 \text{ nm}}$ = 0.0244/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.55

MS (FAB^+): m/z (%) = 1167.3 [M^+], 985.2 [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 803.0 [$M^+ - 2 \text{C}_{13}\text{H}_{26}$]

Gemisch aus 13'-Bromo-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon und 13'-Bromo-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**62a**, **62b**)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**) (0.200 g, 0.230 mmol) wird in Dichlormethan (20 mL) gelöst und es erfolgt Zugabe von elementarem Brom (5.50 g, 34.4 mmol).

Es wird 96 h refluxiert. Nach Beendigung der Reaktion wird zur Entfernung des überschüssigen Brom mit Natriumhydrogensulfidlösung ausgeschüttelt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent.

Ausbeute: 0.054 g (25 %) schwarz-violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: 183 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform:*iso*-Hexan 3:1) = 0.69.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.74-0.89 (m, 12H, CH_3), 1.13-1.42 (m, 32H, CH_2), 1.79-1.96 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.19-2.37 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.12-5.31 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.60-7.71 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.31-8.40 (br, 2H, CH_{aryl}), 8.62-8.88 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.94 bzw 8.98 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 9.73 (d, $^3J=8.3$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.71 (d, $^3J=8.3$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.52 bzw 11.58 ppm (s, 1H, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 22.8, 27.2, 27.2, 29.5, 29.5, 32.0, 32.0, 32.6, 32.7, 54.9, 115.5, 118.7, 120.5, 122.1, 124.4, 125.3, 125.3, 126.1, 126.2, 126.6, 127.7, 128.0, 128.3, 128.4, 128.7, 129.7, 130.7, 132.4, 132.5, 133.9, 133.9, 134.7, 138.2, 138.9, 143.8, 144.1, 157.9, 163.1, 165.0 ppm.

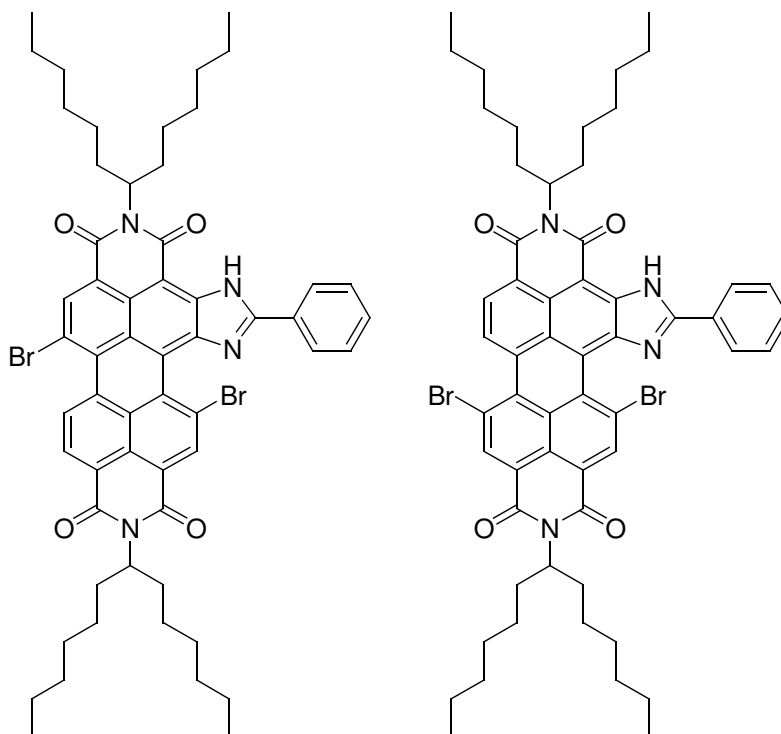
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 384.8 (0.14), 405.4 (0.14), 446.0 (0.22), 469.4 (0.26), 506.4 (0.23), 541.8 (0.59), 585.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 542.2$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 602.2 (1.00), 651.4 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 542.2$ nm, $E_{542.2 \text{ nm}} = 0.0132/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS ($\text{C}_{57}\text{H}_{65}^{79}\text{BrN}_4\text{O}_4$): ber. m/z : 948,4189;
gef. m/z : 948.4175. $\Delta = -0.0024$

Gemisch aus 8',14'-Bromo-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon und 8',15'-Bromo-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**63a**, **63b**)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**) (0.100 g, 0.115 mmol) wird in Chlorbenzol (10 mL) gelöst und es erfolgt Zugabe von elementarem Brom (2.75 g, 17.2 mmol). Es wird auf 60 °C erhitzt und 5 Tage bei dieser Temperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird zur Entfernung des überschüssigen Brom mit Natriumhydrogensulfatlösung ausgeschüttelt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent.

Ausbeute: 0.089 g (82 %) schwarz-violetter Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform:*iso*-Hexan 3:1) = 0.50.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3420.2 m, 2952.1 m, 2921.5 vs, 2853.1 s, 1691.0 s, 1657.6 s, 1643.4 s, 1626.0 s, 1588.9 s, 1529.4 m, 1479.5 w, 1455.7 m, 1406.8 m, 1363.7 s, 1338.8 w, 1299.3 m, 1240.7 s, 1177.8 w, 1122.0 w, 1052.7 w, 944.8 w, 912.5 w, 850.9 vw, 809.5 w, 779.6 w, 750.0 w, 708.0 vw cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.74-0.90 (m, 12H, CH_3), 1.11-1.41 (m, 32H, CH_2), 1.73-1.94 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.19-2.37 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.06-5.38 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.54-7.68 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.25-8.43 (br, 2H, CH_{aryl}), 8.66 (d, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.94 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.98 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 9.44 (d, $^3J=8.1$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.31 bzw 11.35 ppm (s, 1H, N-H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.8, 27.1, 27.2, 29.9, 32.0, 32.4, 32.6, 32.7, 55.0, 103.8, 104.6, 118.9, 121.5, 122.2, 123.0, 123.5, 123.9, 124.3, 124.4, 125.1, 125.4, 125.9, 126.3, 126.5, 126.7, 128.0, 128.3, 128.4, 128.5, 128.5, 129.2, 129.6, 129.9, 130.4, 131.2, 132.6, 132.7, 133.0, 137.2, 137.8, 138.5, 138.8, 138.8, 143.0, 143.3, 157.4, 157.4, 163.3, 163.6, 164.4, 165.1, 165.8 ppm.

COSY-NMR (CDCl_3): Kreuzsignale von CH_{aryl} bzw. $\text{CH}_{\text{perylene}}$ bei δ = (7.59, 8.34), (8.65, 9.49) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 377.6 (0.12), 476.6 (0.34), 544.6 (0.62), 586.2 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 545 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 610.1 (1.00), 657.1 nm (0.57).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 543 nm, $E_{543 \text{ nm}}$ = 0.0112/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.65

HRMS ($\text{C}_{57}\text{H}_{64}^{79}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4$): ber. m/z : 1026.3294;
gef. m/z : 1026.3287. Δ = -0.0007

4.7 *Ausgewählte Anwendungen der lateral heterocyclisch erweiterten Perylenfarbstoffe in der Nanotechnologie*

Arbeitsvorschrift zur Synthese eines funktionalen Polyvinylalkohols über eine polymeranaloge Reaktion

Der verwendete Farbstoff **XX** (15-16 μmol) wird in Dimethylsulfoxid (5 mL) auf 140 °C erhitzt und so lange gerührt, bis eine homogene Lösung vorliegt. Daraufhin wird Polyvinylalkohol ($M=16000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 2.50 g) in Dimethylsulfoxid (35 mL) auf 140 °C erhitzt, mit *para*-Toluolsulfonsäure (0.020 g) versetzt und innerhalb von 5 Minuten zu der Lösung getropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei $T \geq 100 \text{ °C}$ gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktion durch Zugabe von Aceton abgebrochen und das Polymer ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und so lange mit Aceton gewaschen, bis die Lösung farblos erscheint. Der erhaltene Niederschlag wird anschließend 1 Tag in einem Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid und Calciumchlorid getrocknet.

64:

verwendeter Farbstoff: 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-formylphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**20**)

$m(\mathbf{20}) = 0.015 \text{ g}$

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 389.0 (0.41), 448.2 (0.57), 470.8 (0.59), 556.4 (1.00), 602.2 \text{ nm} (0.70)$.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 556 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 726.1 \text{ nm} (1.00)$.

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 556 \text{ nm}$, $E_{556 \text{ nm}} = 0.1185/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.07$

65:

verwendeter Farbstoff: 4-(4-Formylbenzyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]-anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**37**)

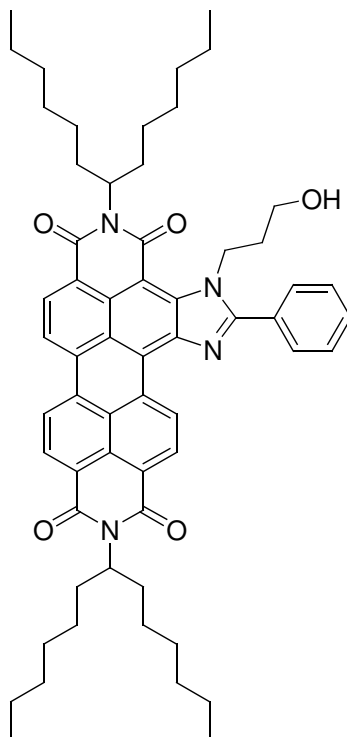
m (**37**) = 0.015 g

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 399.0 (0.31), 442.0 (0.31), 542.8 (1.00), 591.0 nm (0.70).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 542 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 701.9 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 542 nm, $E_{542 \text{ nm}}$ = 0.0404/1 cm, CHCl₃, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.09

4-(3-Hydroxypropyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**69**)



4-(Prop-2-enyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**41**) (0.100 g, 0.110 mmol) wird unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und in THF (absolut, 10 mL) gelöst. Es wird eine Lösung von 9-BBN in Hexan (0.5 M, 2.2 mL) langsam zugetropft. Abschließend wird bei Raumtemperatur gerührt und der Verlauf der Reaktion mittels DC (Kieselgel/Chloroform) verfolgt.

Nach 30 min in kein Edukt mehr zu beobachten. Es erfolgt Zugabe von Methanol (0.5 mL) zur Zerstörung der Überschusses an 9-BBN.

Danach erfolgt Zugabe von Natronlauge (6 M, 2 mL) und Wasserstoffperoxidlösung (30 Proz., 1 mL).

Es wird eine Stunde bei 50 °C rühren lassen. Danach erfolgt Zugabe von Wasser (30 mL) und es wird mit Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (50:1)

Ausbeute: 0.080 g (78.3 %)

Schmelzpunkt: 235-236 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform/Methanol 50:1): 0.46

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3470.1 br, 2954.7 m, 2923.1 s, 2855.5 m, 1685.6 vs, 1644.1 vs, 1591.7 m, 1528.4 w, 1485.4 w, 1455.7 w, 1425.2 m, 1408.5 vw, 1377.0 w, 1333.3 vs, 1256.1 m, 1224.0 vw, 1179.7 w, 1098.1 w, 1024.1 w, 932.8 w, 873.6 w, 844.9 w, 808.4 s, 774.9 w, 751.3 w, 721.7 w, 701.6 w cm^{-1} .

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.76-0.86 (m, 3H, CH_3), 1.15-1.41 (m, 32H, CH_2), 1.60-1.68 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.80-1.94 (m, 4H, $\beta\text{-CH}$), 2.20-2.39 (m, 4H, $\beta\text{-CH}$), 3.13 (t, $^3J=5.9$ Hz, 2H, CH_2OH), 5.11 (t, $^3J=6.7$ Hz, 2H, N- CH_2), 5.15-5.31 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 7.62-7.71 (m, 3H, CH_{aryl}), 7.95-8.03 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.63-8.83 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.80 ppm (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.8, 22.8, 27.2, 27.3, 27.3, 29.4, 29.5, 31.4, 32.0, 32.0, 32.7, 54.9, 59.4, 121.5, 122.9, 124.0, 127.1, 127.4, 129.4, 129.4, 130.1, 130.4, 131.4, 131.7, 145.0, 163.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 375.4 (0.12), 394.2 (0.12), 438.6 (0.13), 502.6 (0.18), 539.0 (0.53), 583.6 nm (1.00).

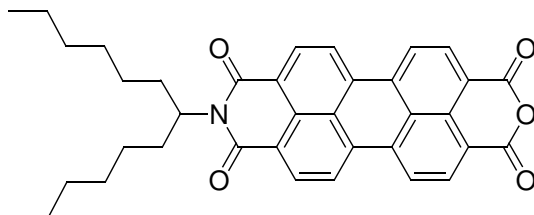
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 539$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 596.1 (1.00), 648.1 nm (0.46).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 539$ nm, $E_{539 \text{ nm}} = 0.0162/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS ($\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_5$):	ber.:	m/z 928.5503	
	gef.:	m/z 928.5489	$\Delta = -0.0014$.

4.8 *Bichromophore Systeme auf Basis lateral heterocyclisch erweiterter Perylenfarbstoffe*

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**53**)



N,N'-Bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**S-13**) (7.50 g, 9.93 mmol) wird in *tert*-Butanol (105 mL) suspendiert und bis zur vollständigen Lösung unter Rückfluss bei 110 °C erhitzt. Nach kurzem Abkühlen gibt man rasch Kaliumhydroxidpulver (85 proz., 2.08 g, 30.3 mmol) zu und erhitzt unter Rückfluss 12 min bei 110 °C. Man beobachtet unter heftiger Reaktion eine Veränderung der Farbe von Rot zu Tiefrot.

Die Reaktion wird nach kurzem Abkühlen mit einer Mischung aus Eisessig und 2 N Salzsäure (1:1, 525 mL) abgebrochen. Es wird auf Raumtemperatur abkühlen lassen und der tiefrote Niederschlag abfiltriert und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Reinigung des Rohprodukts erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform als Eluent. Damit wird als erste rote Fraktion nicht umgesetztes Edukt und dann eine violette Lactam entfernt. Man wechselt das Laufmittel auf Chloroform/Eisessig (10:1) und erhält das Produkt als tiefrote Fraktion. Das Lösungsmittel wird im Vakuum destillativ entfernt, das entstandene Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 5.07 g (88.8 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform:Eisessig 10:1): 0.81

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3097 (m, br), 2923 (s), 2854 (s), 1767 (s), 1722 (m), 1698 (s), 1656 (s), 1617 (w), 1592 (s), 1577 (m), 1506 (w), 1455 (w), 1405 (m), 1313 (s), 1266 (w), 1246(w), 1199 (w), 1139 (m), 1123 (m), 1009 (m), 864 (w), 808 (m), 776 (w), 752 (w), 735 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.83 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H, CH_3), 1.15-1.37 (m, 16H, CH_2), 1.83-1.90 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.28 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.20-5.25 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 8.64-8.75 ppm (m, 8H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.9, 119.0, 123.1, 123.9, 126.5, 126.8, 129.6, 131.2, 131.9, 133.5, 136.8, 160.0 ppm.

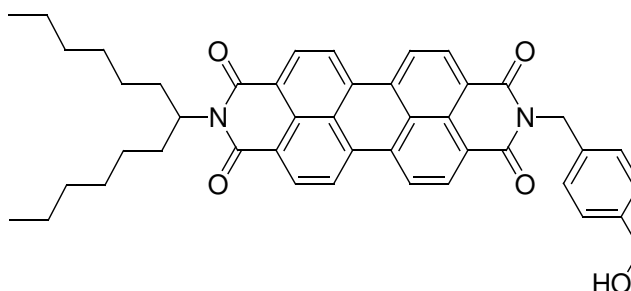
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 456 (0.23), 487 (0.60), 525 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 487 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 530 (1.00), 576 nm (0.39).

MS (DEI^+ , 70 eV): m/z (%): 573 (21) [M^+], 391 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 347 (4) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{CO}_2$]

HRMS ($\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{NO}_5$):	ber.	m/z : 573.2515,	
	gef.	m/z : 573.2478.	Δ = - 0.0037

2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-hydroxymethylbenzyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (72)



N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid **(53)** (2.30 g,

4.01 mmol) wird mit Imidazol (20 g) überschichtet. Dann erfolgt Zugabe von (4-Aminomethylphenyl)methanolⁱⁱ (0.659 g, 4.80 mmol) und es wird auf 140 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur hat sich eine Schmelze gebildet.

Nach 2 h wird die Reaktion durch Zugabe von einem Gemisch aus Eisessig (75 mL) und 2 N Salzsäure (75 mL) abgebrochen. Der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und bei 100 °C getrocknet.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (30:1) als Eluent.

Das Produkt wird nach Entfernung des Edukts als zweite Bande erhalten.

Ausbeute: 1.66 g (59.8 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform:Methanol 30:1): 0.26

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3488.3 m, 2952.5 s, 2923.9 s, 2855.6 s, 1692.4 s, 1649.9 vs, 1592.9 s, 1575.4 m, 1507.9 w, 1463.9 w, 1437.1 w, 1403.5 m, 1342.9 s, 1249.2 m, 1173.0 m, 1128.5 w, 1018.6 w, 852.2 w, 823.9 w, 809.7 w, 783.8 w, 752.0 w, 724.8 w, 644.3 w, 627.9 w cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, 3J =6.9 Hz, 6H, CH_3), 1.17-1.36 (m, 16H, CH_2), 1.78-1.92 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.16-2.31 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.64 (s, 2H, CH_2OH), 5.11-5.22 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 5.39 (s, 2H, CH-N), 7.32 (d, 3J =8.4 Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.56 (d, 3J =8.3 Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.56-8.71 ppm (m, 8H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.8, 27.2, 29.4, 32.0, 32.6, 43.7, 55.0, 65.4, 123.2, 123.3, 123.4, 126.6, 126.7, 127.4, 129.6, 129.6, 129.8, 131.9, 135.2, 136.8, 140.5, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.0 (0.23), 490.0 (0.60), 526.8 nm (1.00).

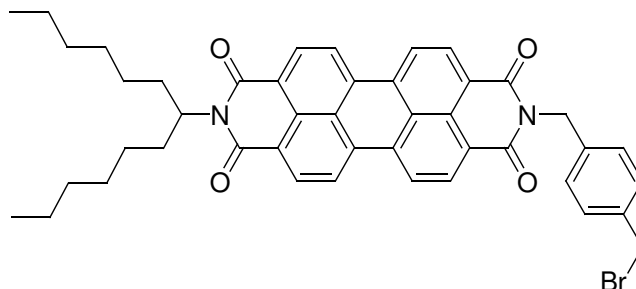
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.1 (1.00), 576.5 nm (0.49).

ii Freundlicherweise von A. Obermeier zur Verfügung gestellt

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{exc} = 490 \text{ nm}$, $E_{490 \text{ nm}} = 0.0014/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

HRMS ($\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_5$): ber. m/z : 692.3250,
 gef. m/z : 692.3224. $\Delta = -0.0026$

2-(4-Bromomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (73)



2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-hydroxymethylbenzyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**72**) (1.50 g, 2.17 mmol) und CBr_4 (7.19 g, 21.7 mmol) werden in Chloroform (150 mL) gelöst. Es erfolgt portionsweise Zugabe von Triphenylphosphin (4.55 g, 17.4 mmol). Nach Beendigung der Zugabe erfolgt Abbruch der Reaktion durch Zugabe von Methanol. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in Chloroform aufgenommen und chromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 50:1) gereinigt.

Das Produkt wird als erste Fraktion erhalten.

Ausbeute: 1.36 g (82.9 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform:Methanol 50:1): 0.85

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956.1 m, 2924.2 m, 2855.4 m, 1697.2 vs, 1648.2 vs, 1593.2 s, 1576.6 m, 1506.3 w, 1466.5 w, 1435.7 m, 1403.8 m, 1336.1 s, 1300.0 w, 1251.3 m, 1198.2 w, 1169.5 w, 1131.5 w, 1107.7 w, 1006.4 w, 989.4 w, 857.5 w, 849.8 w, 809.4 m, 785.5 w, 750.5 m, 740.1 m, 724.0 w, 652.0 w, 628.3 w, 615.9 w cm^{-1}

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.80 (t, 3J =6.9 Hz, 6H, CH_3), 1.11-1.41 (m, 16H, CH_2), 1.81-1.91 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.16-2.28 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.44 (s, 2H, CH_2Br), 5.13-5.21 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 5.37 (s, 2H, CH-N), 7.34 (d, 3J =8.1 Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.54 (d, 3J =8.1 Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.52-8.72 ppm (m, 8H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.8, 27.2, 29.5, 32.0, 32.6, 33.4, 43.5, 55.1, 123.1, 123.1, 123.4, 126.5, 126.6, 129.4, 129.5, 129.7, 129.9, 131.3, 131.8, 134.3, 135.0, 137.4, 163.5 ppm.

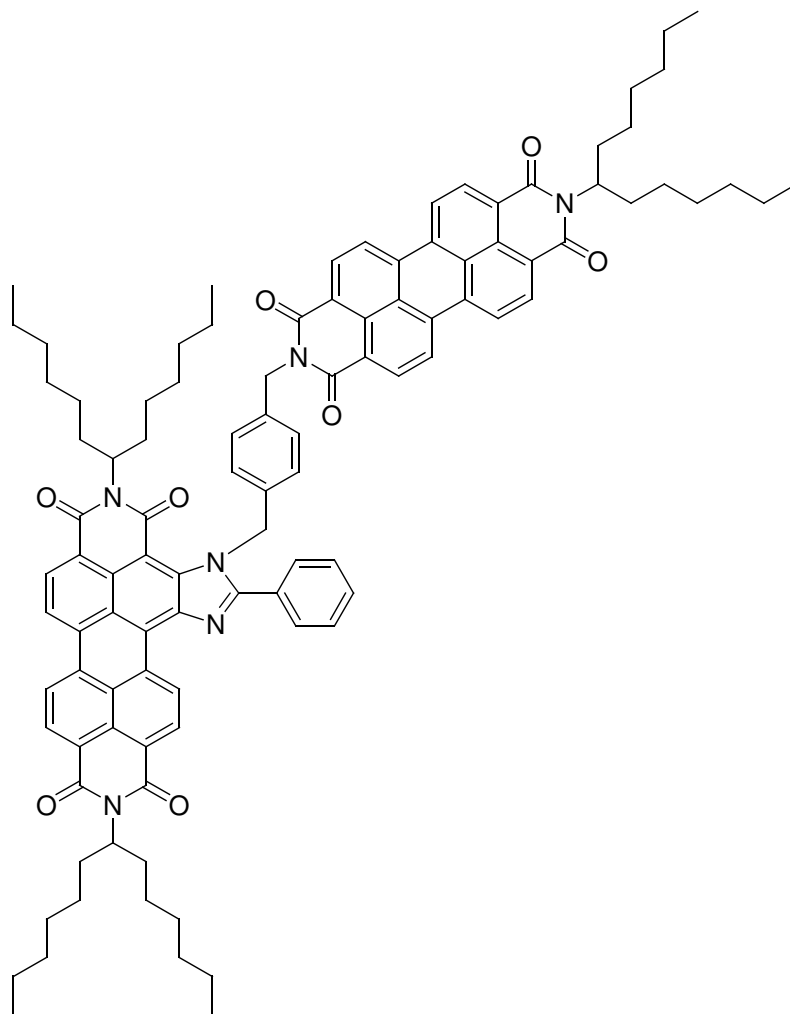
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.8 (0.22), 490.8 (0.60), 528.0 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534.6 (1.00), 578.5 (0.49), 626.4 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 491 nm, $E_{491\text{ nm}}$ = 0.0013/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

HRMS ($\text{C}_{45}\text{H}_{43}^{79}\text{BrN}_2\text{O}_4$): ber. m/z : 754.2406,
gef. m/z : 754.2382. Δ = -0.0024

Bichromophor 74 aus 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon und N-(4-Bromomethylbenzyl)-N'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**8**) (0.100 g, 0.115 mmol) wird in DMF (5 mL) gelöst und auf 100 °C erhitzt. Dann erfolgt Zugabe von Kaliumcarbonat (0.100 g, 0.724 mmol) und es wird eine Blaufärbung der vorher pinken Lösung beobachtet. Es wird das *N*-(4-Bromomethylbenzyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**73**) (0.400 g, 0.529 mmol) zugegeben und man beobachtet eine Violettfärbung der Lösung. Es wird 3 h bei 100 °C gerührt und anschließend durch Zugabe von 2 N HCl-Lösung gequencht. Der dabei ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform als Eluent.

Ausbeute: 0.096 g (54.1 %)

Schmelzpunkt: ≥ 250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.40

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.7 w, 2922.1 s, 2853.3 m, 2362.8 w, 2337.1 w, 1739.7 w, 1694.8 vs, 1656.6 s, 1644.2 s, 1592.0 s, 1576.3 m, 1528.6 w, 1483.3 w, 1455.5 w, 1436.2 w, 1423.0 w, 1403.8 m, 1376.2 w, 1349.6 w, 1329.5 vs, 1249.9 m, 1217.9 w, 1168.3 w, 1224.4 w, 1099.9 w, 1024.4 w, 981.8 w, 873.8 w, 851.2 w, 809.3 s, 771.3 w, 745.6 m, 721.6 w, 701.2 w, 672.3 w cm^{-1} .

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 391.0 (10370), 433.5 (13940), 459.6 (24740), 492.1 (55380), 527.4 (98570), 581.6 (72300).

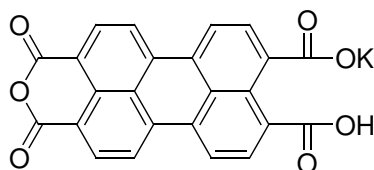
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 528$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 594 (1.00), 645 nm (0.45), 709 (0.10).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 528$ nm, $E_{528 \text{ nm}} = 0.0201/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

Fluoreszenzquantenausbeute 2 ($\lambda_{\text{exc}} = 492$ nm, $E_{492 \text{ nm}} = 0.0110/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.87$

MS (FAB^+): m/z (%): 1544.4 [$M^+ - \text{H}$], 871.5 [$M^+ - \text{C}_{45}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4$], 675.4 [$M^+ - \text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_4$], 460.3, 391.4, 307.3.

$\text{C}_{102}\text{H}_{108}\text{N}_6\text{O}_8$ (1546.0):	ber.	C 79.24, H 7.04, N 5.44;
	gef.	C 78.15, H 6.83, N 5.33.

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-dicarbonsäuremonokaliumsalz (75)

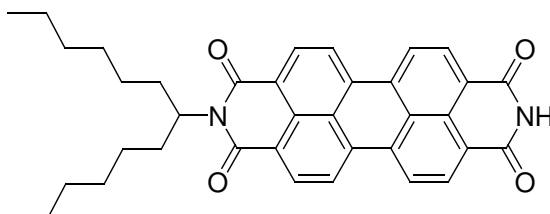
Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**) (19.6 g, 50.0 mmol) wird bis zur vollständigen Lösung bei 90 °C in einer wässrigen KOH-Lösung (5 Proz., 224 g, 200 mol) gerührt. Danach erfolgt tropfenweise Zugabe von Essigsäure (10 Proz.) bis $pH = 5$ erreicht ist und bei einer Tüpfelprobe die Probe am Rand nicht mehr fluoresziert.

Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und je zweimal mit Wasser und Methanol gewaschen. Er wird über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 22.1 g (98.3 %) dunkelroter Feststoff

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1758 m, 1720 s, 1590 s, 1508 m, 1413 w, 1369 w, 1312 m, 1229 w, 1210 w, 1147 m, 1001 s, 852 m, 807 m, 756 w, 737 m, 684 w cm^{-1} .

C₂₄H₉KO₇ [448.4]:
ber. C 64.28, H 2.02;
gef. C 61.73, H 1.94.

2-(1-Hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (77)

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-dicarbonsäuremonokaliumsalz (**75**) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt. Dafür wird eine wässrige Ammoniaklösung (3 M, 140 mL) vorgelegt

und auf 0-5 °C abgekühlt. Unter Beibehaltung der Temperatur erfolgt die Zugabe des Monokaliumsalzes (11.2 g, 25.0 mmol). Nach beendeter Zugabe wird 2 h lang bei 90 °C gerührt.

Es erfolgt Zugabe einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung (25 Proz., 32 g) und es wird eine weitere Stunde bei 90 °C gerührt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der entstandene Feststoff abfiltriert und solange mit Kaliumcarbonatlösung (2 proz.) gewaschen bis das Filtrat farblos ist. Es wird über Nacht bei 100 °C getrocknet.

Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung eingesetzt. Es wird mit Imidazol (70 g) überschichtet und es erfolgt Zugabe von 1-Hexylheptylamin (5.50 g, 27.6 mmol) und anschließend wird auf 160 °C erhitzt.

Nach 2 h Reaktionszeit wird die Reaktion durch Zugabe von 2 N HCl (500 mL) abgebrochen. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und bei 100 °C getrocknet. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Eisessig (10:1) als Eluent.

Ausbeute: 0.441 g (3.3 %) dunkelroter Feststoff

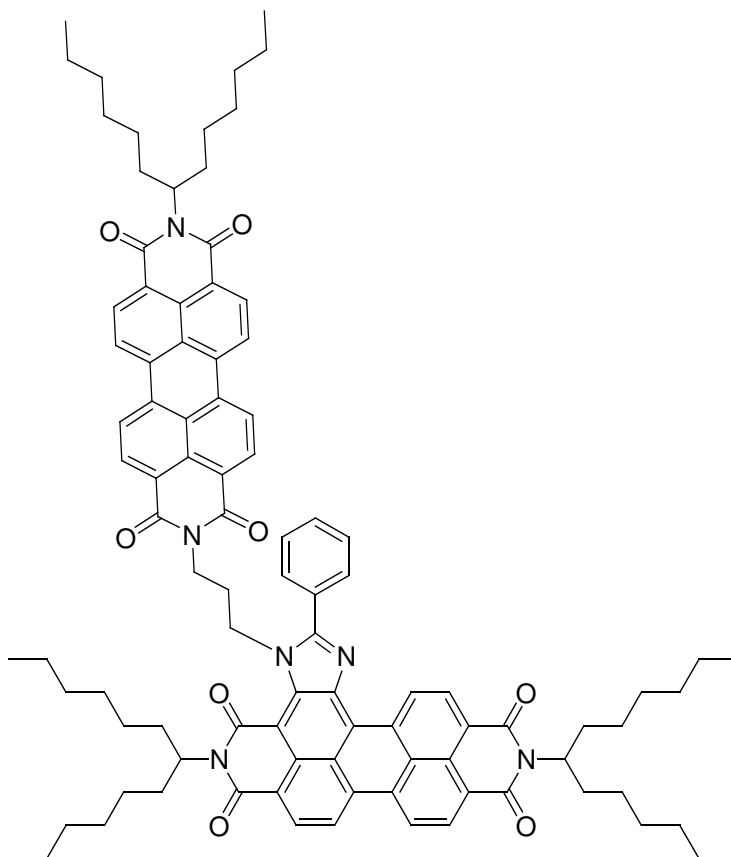
Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform:Eisessig 10:1): 0.84

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, 3J =6.7 Hz, 6H, CH_3), 1.10-1.42 (m, 16H, CH_2), 1.79-1.93 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.15-2.31 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.09-5.24 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 8.49-8.88 ppm (m, 9H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$ und NH).

HRMS ($\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$):	ber.	m/z : 572.2675,	
	gef.	m/z : 572.2662.	Δ = -0.0013

Bichromophor **78** aus 4-(3-Chlorpropyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon und 4-(3-Brompropyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon und 2-(1-Hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon



Ein Gemisch aus 4-(3-Chlorpropyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**49**) und 4-(3-Brompropyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**50**) (0.073 g, 0.115 mmol) wird in DMPU (10 mL) gelöst und auf 100 °C erhitzt. Dann erfolgt Zugabe von Kaliumcarbonat (0.300 g, 0.217 mmol) und es wird eine Blaufärbung der vorher pinkfarbenen Lösung beobachtet. Es wird 2-(1-Hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**77**) (0.439 g, 0.767 mmol) zugegeben, wird 29 h bei 110 °C gerührt und anschließend durch Zugabe von 2 N HCl-Lösung gequenchet. Der dabei ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol als Eluent.

Ausbeute: 0.031g (27.2 %)

Schmelzpunkt: ≥ 250 °C

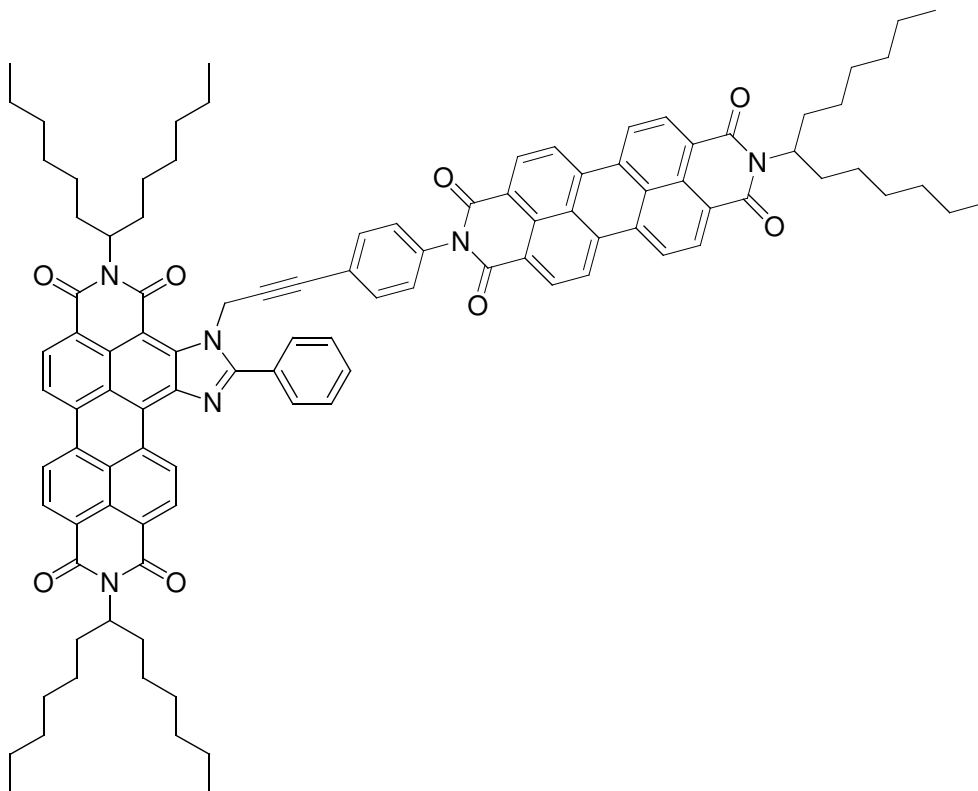
R_f (Kieselgel/Chloroform:Methanol 20:1): 0.38

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.84 (t, CH_3), 1.05-1.57 (m, CH_2), 1.73-2.14 (m, $\beta\text{-CH}_2$), 2.14-2.58 (m, $\beta\text{-CH}_2$), 3.89-4.13 (m, CH_2N), 4.79-5.40 (m, $3 \times \alpha\text{-CH}$), 7.27-7.45 (m, CH_{aryl} oder $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.61-7.82 (m, CH_{aryl} oder $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.86-8.02 (m, CH_{aryl} oder $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.06-8.27 (m, CH_{aryl} oder $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.43-8.62 (m, CH_{aryl} oder $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.63-8.76 (m, CH_{aryl} oder $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.31 ppm (br, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 511.8 (0.86), 533.0 (1.00), 601.0 nm (0.56).

MS (MALDI, Anthracen): m/z (%): 1483.5 [M^+]

Kupplung von 4-(Prop-2-ynyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon mit 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodo-phenyl)-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon unter Bildung des Bichromophor **80**



4-(Prop-2-ynyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**47**) (0.150 g, 0.165 mmol), 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraonⁱⁱⁱ (**79**) (0.128 g, 0.165 mmol), Kupfer(I)iodid (0.004 g, 0.022 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.012 g, 0.017 mmol) und Triphenylphosphin (0.006 g, 0.022 mmol) werden unter Stickstoffatmosphäre in THF (20 mL) suspendiert bzw. gelöst. Es erfolgt Zugabe von Triethylamin (10 mL) und es wird auf 85 °C erhitzt. Es wird 8 h lang bei 85 °C rühren lassen und im Abschluss weitere 12 h bei Raumtemperatur. Anschließend erfolgt Zugabe von 2 N Salzsäure (50 mL). Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Die Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit

ⁱⁱⁱ Freundlicherweise von A. J. Esterbauer zur Verfügung gestellt

einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (100:1) als Eluent. Vollständige Abtrennung des Iodperylens gelingt mittels einer weiteren säulenchromatographischen Reinigung mit Dichlormethan als Eluent.

Ausbeute: 0.110 g (42.8 %) schwarz-dunkelvioletter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Dichlormethan): 0.10

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.7 m, 2925.3 s, 2856.1 m, 2360.7 w, 2338.4 w, 1693.5 vs, 1654.0 vs, 1592.8 vs, 1508.5 w, 1485.7 w, 1426.1 w, 1405.1 w, 1334.8 vs, 1252.5 m, 1175.1 w, 1108.2 w, 965.2 w, 843.9 w, 809.9 m, 773.8 w, 746.0 m, 696.2 w cm^{-1} .

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.77-0.85 (m, 18H, CH_3), 1.15-1.43 (m, 48H, CH_2), 1.80-2.04 (m, 6H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.16-2.34 (m, 6H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.93 (t, $^3J=6.4$ Hz, 2H, N- CH_2), 5.12-5.22 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 5.24-5.31 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 5.93 (s, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}$), 7.08 (d, $^3J=8.6$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.17 (d, $^3J=8.6$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.69-7.75 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.08-8.14 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.47-8.84 (m, 13H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.79 ppm (d, $^3J=8.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 14.3, 22.8, 22.8, 22.9, 27.2, 29.4, 31.9, 32.0, 32.0, 32.7, 40.6, 54.9, 55.1, 84.3, 122.6, 123.2, 123.6, 126.6, 126.9, 127.1, 128.9, 129.4, 129.4, 129.6, 129.7, 130.0, 130.5, 132.0, 132.7, 132.7, 135.4, 145.0, 163.4, 163.4 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 373.0 (11000), 395.8 (9850), 458.6 (26250), 491.8 (64030), 528.6 (119650), 580.0 nm (81170).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 528.6 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 592.8 (1.00), 644.1 nm (0.46).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 528.6 nm, $E_{528.6 \text{ nm}}$ = 0.0292/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

Fluoreszenzquantenausbeute 2 ($\lambda_{exc} = 520 \text{ nm}$, $E_{520 \text{ nm}} = 0.0189/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

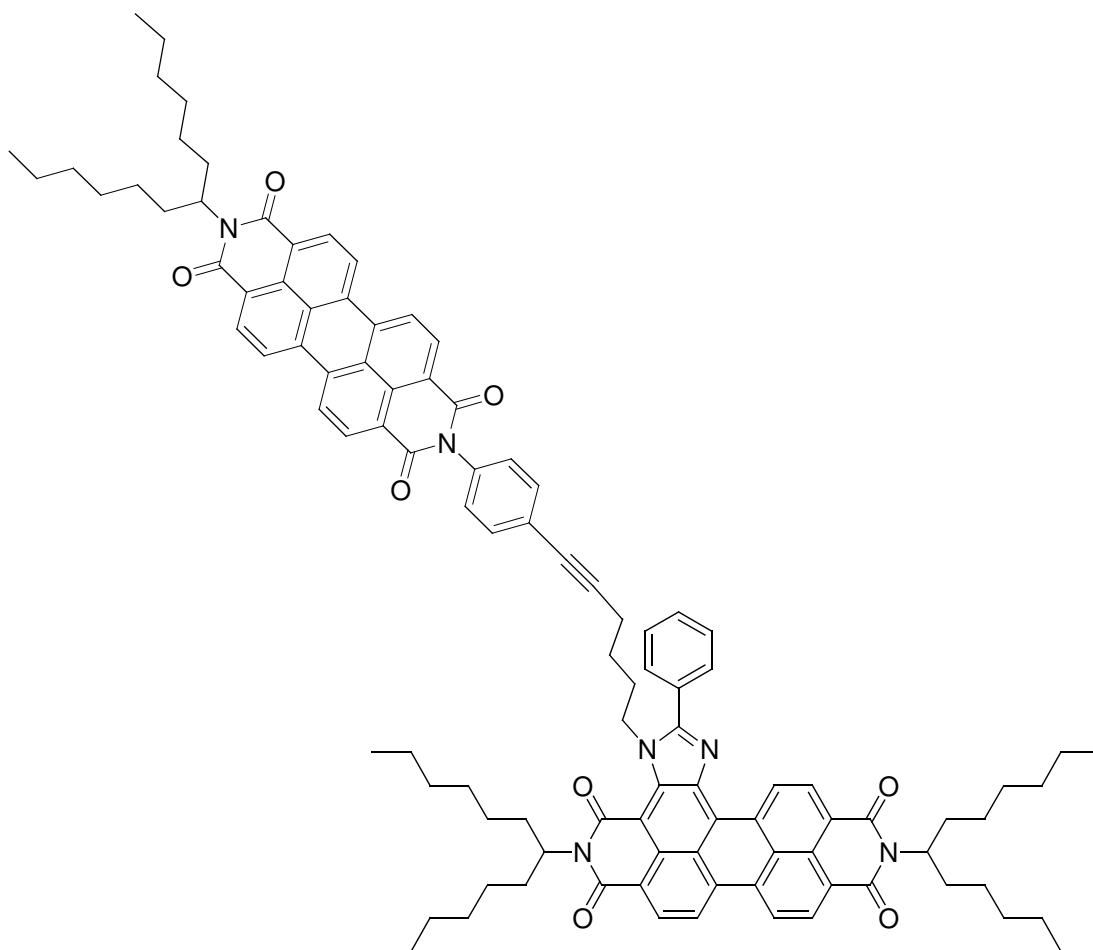
Fluoreszenzquantenausbeute 3 ($\lambda_{exc} = 491.8 \text{ nm}$, $E_{491.8 \text{ nm}} = 0.0155/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

MS (FAB⁺): m/z : 1555.0 [$M^+ - \text{H}$], 1372.8 [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 869.7 [$M^+ - \text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_4$ =Perylenfragment], 685.2 [$\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_4$, Perylenfragment].

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 1555.9 [M^+], 870.1 [$M^+ - \text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_4$ =Perylenfragment], 685.0 [$\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_4$, Perylenfragment].

C₁₀₃H₁₀₆N₆O₈ [1556.0]:	ber.	C 79.51, H 6.87, N 5.40;
	gef.	C 79.13, H 6.86, N 5.29.

Kupplung von 4-(Hex-5-ynyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon mit 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodo-phenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**81**)



4-(Hex-5-ynyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo-[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**48**) (0.150 g, 0.157 mmol), 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodo-phenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraonⁱⁱⁱ (**79**) (0.122 g, 0.157 mmol), Kupfer(I)iodid (0.004 g, 0.021 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.011 g, 0.016 mmol) und Triphenylphosphin (0.006 g, 0.021 mmol) werden unter Stickstoffatmosphäre in THF (20 mL) suspendiert bzw. gelöst. Es erfolgt Zugabe von Triethylamin (10 mL) und es wird auf 85 °C erhitzt und 20 h lang bei 85 °C rühren lassen. Anschließend erfolgt Zugabe von 2 N Salzsäure (50 mL). Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Die Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent.

Ausbeute: 0.130 g (51.8 %) schwarz-dunkelvioletter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Dichlormethan): 0.09

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.4 m, 2924.0 s, 2855.7 s, 2360.3 w, 2333.0 w, 1691.1 s, 1650.5 vs, 1592.5 s, 1508.9 w, 1483.9 w, 1455.8 w, 1425.0 w, 1405.1 w, 1333.1 vs, 1252.5 m, 1175.2 w, 1122.8 w, 1108.0 w, 1025.0 w, 965.5, 875.5 w, 843.0, 809.2 m, 774.5 w, 745.7 m, 722.8 w, 700.1 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.75-0.87 (m, 18H, CH_3), 0.99 (br, 2H, CH_2), 1.11-1.46 (m, 48H, CH_2), 1.58 (br, 2H, CH_2), 1.80-1.96 (m, 6H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.04 (t, $^3J=6.7$ Hz, 2H, CH_2) 2.18-2.42 (m, 6H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.03 (t, $^3J=6.1$ Hz, 2H, N- CH_2), 5.13-5.33 (m, 3H, $\alpha\text{-CH}$), 7.14 (d, $^3J=8.6$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.18 (d, $^3J=8.5$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.63-7.72 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.00-8.06 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.57-8.83 (m, 13H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.79 ppm (d, $^3J=7.8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 18.9, 22.8, 22.8, 22.9, 25.3, 27.2, 27.4, 29.5, 29.5, 29.6, 32.0, 32.1, 32.6, 32.7, 41.6, 54.8, 55.1, 80.6, 89.8, 121.9, 122.9, 123.3, 123.4, 123.6, 123.8, 124.3, 126.6, 126.9, 127.0, 127.3, 128.7, 129.4, 129.5, 129.7, 130.0, 130.5, 131.5, 131.6, 132.0, 132.4, 134.4, 134.5, 135.4, 145.0, 163.6, 164.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 371.8 (11660), 395.0 (10270), 459.2 (28240), 491.8 (64240), 528.4 (117050), 584.4 nm (84670).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 528.4 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 597.0 (1.00), 649.0 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 528.4 nm, $E_{528.4 \text{ nm}}$ = 0.0216/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.77

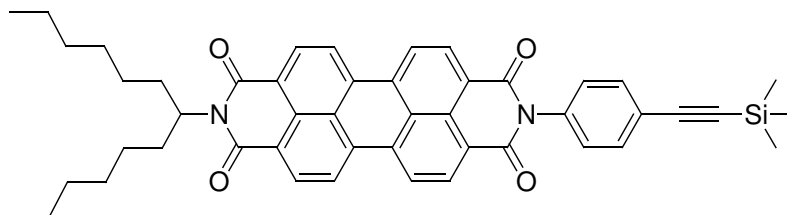
Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 492.2 \text{ nm}$, $E_{492.2 \text{ nm}} = 0.0118/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.64$

MS (FAB⁺): m/z : 1598.0 [M^+]

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 1598.4 [M^+]

C₁₀₆H₁₁₂N₆O₈ [1598.1]:	ber.	C 79.67, H 7.06, N 5.26;
	gef.	C 79.25, H 6.81, N 5.26.

2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-trimethylsilanylethynylphenyl)-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**82**)



2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**79**) (0.500 g, 0.645 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.046 g, 0.065 mmol), CuI (0.016 g, 0.085 mmol) und PPh_3 (0.022 g, 0.085 mmol) werden unter Stickstoffatmosphäre in THF (50 mL) gelöst bzw. suspendiert. Es erfolgt zuerst Zugabe von Triethylamin (25 mL) und anschließend von Ethynyltrimethylsilan (0.909 mL, 6.45 mmol).

Es wird auf 45 °C erhitzt und 24 h unter Beibehaltung der Temperatur gerührt. Anschließend erfolgt Abbruch der Reaktion durch Zugabe von 2 N Salzsäure (300 mL) und der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und bei 100 °C getrocknet.

Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent. Das Produkt wird als erste Bande erhalten.

Ausbeute: 0.413 g (86.0 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel/Dichlormethan): 0.42

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.26 (s, 9H, TMS), 0.81 (t, 3J =6.9 Hz, 6H, CH_3), 1.14-1.39 (m, 16H, CH_2), 1.79-1.91 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.16-2.29 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.11-5.22 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 7.28 (d, 3J =8.7 Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.64 (d, 3J =8.7 Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.58-8.74 ppm (m, 8H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.2, 14.3, 22.8, 27.2, 29.4, 32.0, 32.6, 55.1, 95.7, 104.6, 123.3, 123.4, 123.6, 124.2, 126.7, 127.0, 128.9, 129.8, 130.1, 131.4, 132.1, 133.2, 134.5, 135.2, 135.5, 163.6, 164.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 456.0 (0.22), 491.2 (0.60), 527.8 nm (1.00).

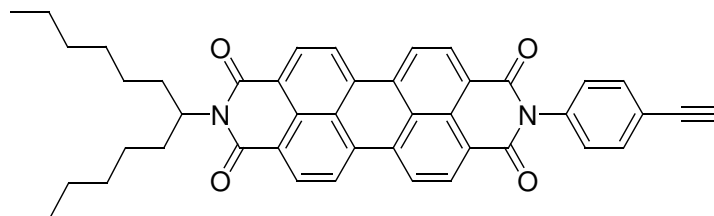
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.6 (1.00), 578.5 (0.49), 626.8 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 491 nm, $E_{491\text{ nm}}$ = 0.0018/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

MS (DEI^+ , 70 eV): m/z (%): 746.8 (15.8), 745.8 (43.6), 744.8 (71.7) [M^+], 565.2 (11.0), 564.2 (34.1), 563.2 (78.4), 562.3 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 549.2 (13.0), 548.2 (39.8), 547.2 (86.3) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{CH}_3$].

HRMS ($\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4^{28}\text{Si}$):	ber.	m/z : 744.3383,	
	gef.	m/z : 744.3380.	Δ = -0.0003

2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-ethinylphenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**83**)



2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-trimethylsilanylethynylphenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**82**) (0.400 g, 0.537 mmol) wird in THF (150 mL) gelöst. Es erfolgt Zugabe einer Tetrabutylamoniumfluoridlösung in THF (1 M, 2.68 mL) und es wird eine Minute lang gerührt. Anschließend erfolgt Abbruch der Reaktion durch Zugabe von 2N Salzsäure (300 mL) und der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und bei 100 °C getrocknet.

Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent. Das Produkt wird als erste Bande erhalten.

Ausbeute: 0.318 g (88.1 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel/Dichlormethan): 0.28

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, 3J =7.0 Hz, 6H, CH_3), 1.15-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.82-1.91 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.18-2.27 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.12-5.20 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 7.23 (d, 3J =8.5 Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.67 (d, 3J =8.4 Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.52-8.70 ppm (m, 8H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.8, 27.2, 29.4, 32.0, 32.6, 55.1, 78.5, 83.2, 123.1, 123.2, 123.3, 123.5, 126.5, 126.8, 129.0, 129.7, 130.0, 132.0, 133.4, 134.3, 135.4, 135.6, 163.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.6 (0.22), 490.8 (0.60), 527.6 nm (1.00).

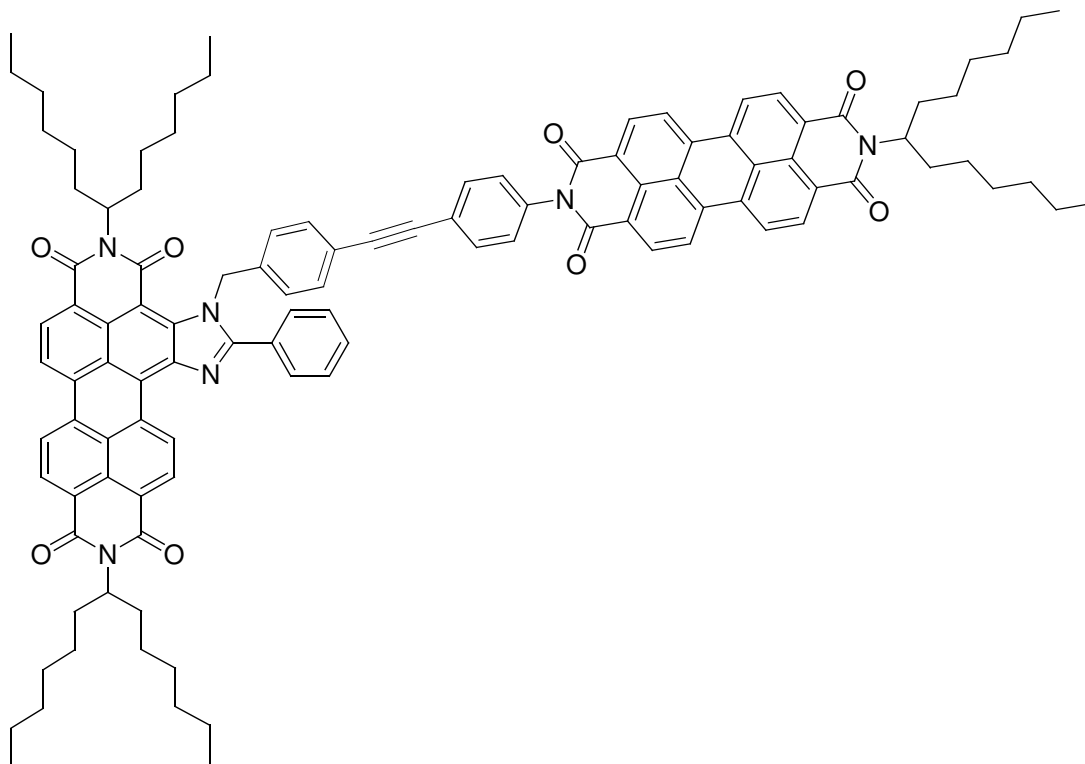
Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 536.0 (1.00), 579.0 (0.50), 629.0 \text{ nm} (0.12).$

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$, $E_{491 \text{ nm}} = 0.0015/1 \text{ cm}$, CHCl₃, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%): 674.7 (9.1), 673.7 (21.3), 672.7 (42.5) [M^+], 494.3 (6.4), 493.4 (10.1), 492.2 (25.6), 491.2 (60.9), 490.2 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 392.2 (9.0), 391.2 (22.3), 390.2 (44.4) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_8\text{H}_5$]

HRMS (C₄₈H₄₀N₂O₄):	ber.	m/z : 672.2988,	
	gef.	m/z : 672.2993.	$\Delta = +0.0005$

Kupplung von 4-(4-Iodobenzyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon mit 2-(4-Ethynylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**84**)



4-(4-Iodobenzyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo-[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**34**) (0.162 g, 0.149 mmol), 2-(4-Ethynylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**83**) (0.100 g, 0.149 mmol), Kupfer(I)iodid (0.004 g, 0.020 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.011 g, 0.015 mmol) und Triphenylphosphin (0.005 g, 0.020 mmol) werden unter Argonatmosphäre in THF (15 mL) suspendiert bzw. gelöst. Es erfolgt Zugabe von Triethylamin (7.5 mL) und es wird auf 85 °C erhitzt. Es wird 18 h lang bei 85 °C rühren lassen. Anschließend erfolgt Zugabe von 2 N Salzsäure (50 mL). Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Die Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (80:1) als Eluent. Das Produkt wird nach Abtrennung der Eduktfraktion als erste Hauptbande erhalten.

Ausbeute: 0.169 g (69.5 %) schwarz-dunkelvioletter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform:Methanol 80:1): 0.71

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.9 m, 2925.3 s, 2855.9 m, 1738.6, w, 1694.7 vs, 1655.2 vs, 1593.1 vs, 1517.5 w, 1484.3 vw, 1425.4 w, 1405.1 m, 1333.9 vs, 1252.5 m, 1175.8 w, 1122.8 vw, 1106.1 vw, 1019.6 w, 965.9 w, 850.6 w, 834.1 vw, 809.9 m, 774.2 w, 746.1 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.78-0.88 (m, 18H, CH_3), 1.13-1.41 (m, 48H, CH_2), 1.81-1.97 (m, 6H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.11-2.31 (m, 6H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.02-5.24 (m, 3H, $\alpha\text{-CH}$), 6.21 (s, 1H, N-CH_2), 6.27 (s, 1H, N-CH_2), 6.55-6.64 (br, 2H, CH_{aryl}), 7.19 (d, $^3J=8.3$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.26 (d, $^3J=8.6$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.55 (d, $^3J=8.4$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.63-7.73 (br, 3H, CH_{aryl}), 7.97-8.15 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.46-8.85 (m, 13H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.82 ppm (d, $^3J=7.1$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 14.3, 22.8, 22.8, 22.9, 27.2, 27.2, 29.4, 29.4, 29.5, 29.6, 32.0, 32.0, 32.6, 32.7, 54.9, 55.1, 89.5, 89.7, 121.6, 122.9, 123.2, 123.2, 123.5, 123.9, 125.7, 126.2, 126.5, 126.8, 127.0, 128.9, 129.3, 129.5, 129.7, 129.8, 130.0, 130.5, 131.2, 131.6, 132.0, 132.1, 132.7, 134.3, 134.9, 135.1, 135.4, 144.9, 160.7, 163.5, 163.9, 164.7 ppm.

COSY-NMR (CDCl_3): Kreuzsignale von CH_{aryl} bzw. $\text{CH}_{\text{perylene}}$ bei δ = (6.58, 7.19), (7.26, 7.55), (7.69, 8.07), (8.78, 10.82) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 372.2 (15580), 395.2 (14340), 459.8 (31190), 492.4 (69780), 529.4 (127930), 582.2 nm (91260).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 529.2 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 593.8 (1.00), 645.8 nm (0.46).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 556.6 nm, $E_{556.6 \text{ nm}}$ = 0.0046/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

Fluoreszenzquantenausbeute 2 ($\lambda_{exc} = 529.2 \text{ nm}$, $E_{529.2 \text{ nm}} = 0.0241/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

Fluoreszenzquantenausbeute 3 ($\lambda_{exc} = 491.8 \text{ nm}$, $E_{491.8 \text{ nm}} = 0.0130/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.95$

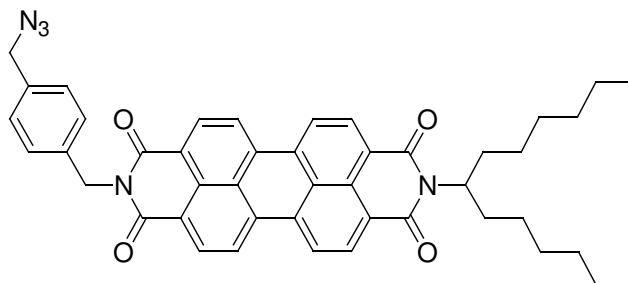
MS (FAB⁺): m/z : 1631.1 [$M^+ + \text{H}$], 869.2 [$M^+ - \text{C}_{52}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_4$], Perylenfragment, α -Spaltung am N], 761.1 [$\text{C}_{52}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_4$, Perylenfragment von α -Spaltung am N].

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 1633.4 [M^+], 871.4 [$M^+ - \text{C}_{52}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_4$], Perylenfragment, α -Spaltung am N], 762.2 [$\text{C}_{52}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_4$, Perylenfragment von α -Spaltung am N].

HRMS ($\text{C}_{109}\text{H}_{110}\text{N}_6\text{O}_8$):	ber.	m/z : 1631.8418;	
	gef.	m/z : 1631.8434.	$\Delta = +0.0016$

$\text{C}_{109}\text{H}_{110}\text{N}_6\text{O}_8$ [1632.1]:	ber.	C 80.21, H 6.79, N 5.15;
	gef.	C 79.93, H 6.64, N 5.14.

2-(4-Azidomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**85**)



2-(4-Bromomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**73**) (2.40 g, 3.18 mmol) wird in Dimethylformamid (300 mL) suspendiert und mit Natriumazid (0.432 g, 6.60 mmol) versetzt. Nach 2 h bei 80 °C wird die Reaktionsmischung abgekühlt und mit Wasser (300 mL) gefällt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Wasser und Methanol wird der Farbstoff im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C eine Stunde getrocknet. Man erhält den Farbstoff ohne weitere Aufarbeitung.

Ausbeute: 2.12 g (93.0 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform:Methanol 50:1): 0.85

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956.0 m, 2922.9 m, 2855.0 m, 2100.1 m, 1695.0 s, 1647.9 s, 1592.8 s, 1576.8 s, 1507.5 w, 1466.3 w, 1436.1 m, 1403.6 m, 1338.1 s, 1301.1 m, 1249.3 m, 1171.8 m, 1124.2 w, 1107.7 w, 984.4 m, 848.2 m, 808.1 s, 771.9 w, 743.8 m, 723.0 w, 667.7 w, 628.1 w, 605.6 w cm⁻¹

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.80 (t, ³J=7.1 Hz, 6H, CH₃), 1.15-1.37 (m, 16H, CH₂), 1.82-1.90 (m, 2H, β -CH₂), 2.18-2.28 (m, 2H, β -CH₂), 4.28 (s, 2H, CH₂N₃), 5.13-5.21 (m, 1H, α -CH), 5.38 (s, 2H, CH-N), 7.26 (d, ³J=8.4 Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.58 (d, ³J=8.3 Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.51 (d, ³J=8.1 Hz, 2H, CH_{perylene}), 8.54 (d, ³J=8.1 Hz, 2H, CH_{perylene}), 8.58-8.70 ppm (m, 4H, CH_{perylene}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.8, 27.2, 29.5, 32.0, 32.6, 43.6, 54.7, 55.1, 123.2, 123.2, 123.4, 126.5, 126.7, 128.6, 129.6, 129.7, 129.9, 131.3, 131.8, 132.1, 134.4, 135.0, 135.1, 137.4, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.4 (0.22), 491.0 (0.60), 528.0 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.2 (1.00), 579.3 (0.49), 627.8 nm (0.11).

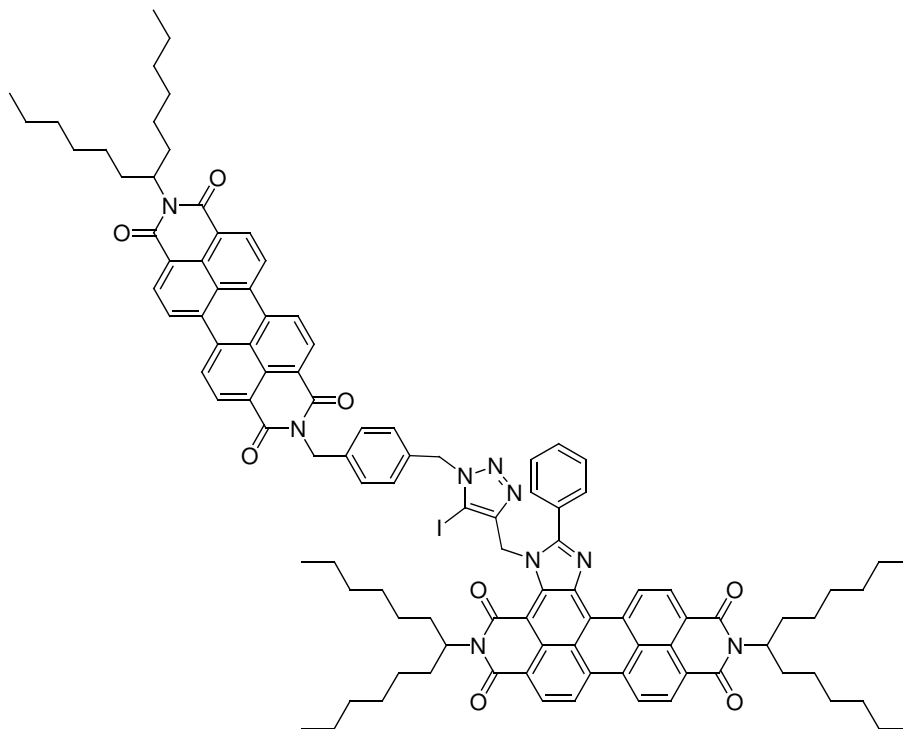
Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm}}$ = 0.0018/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

MS (FAB⁺): m/z (%): 718.2 (20) [M^+ + H], 690.2 (23) [M^+ - N_2], 675.2 (33) [M^+ - N_3], 573.2 (12), [M^+ - $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3$], 536.1 (16) [M^+ - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 508.1 (32) [M^+ - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ - N_2], 494.1 (22) [M^+ - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ - N_3], 391.1 (100) [M^+ - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ - $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3$].

HRMS ($\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{N}_5\text{O}_4$):	ber.	m/z : 718.3347,	
	gef.	m/z : 718.3369.	Δ = +0.0022

$\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_4$ [717.9]:	ber.	C 75.29, H 6.04, N 9.76;
	gef.	C 75.58, H 6.13, N 9.71.

Kupplung von 4-(Prop-2-ynyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon mit N-(4-Azidomethylbenzyl)-N'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid über 1,3-dipolare Cycloaddition und Bildung von Bichromophor **86**



4-(Prop-2-ynyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**47**) (0.100 g, 0.110 mmol), N-(4-Azidomethylbenzyl)-N'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**85**) (0.120 g, 0.171 mmol), Kupfer(I)iodid (0.132 g, 0.695 mmol) und Diisopropylamin (0.072 g, 0.560 mmol) werden in THF (15 mL) suspendiert bzw. gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Das Kupfer(I)iodid wird abfiltriert und das THF destillativ entfernt. Die Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts erfolgt nach dessen Aufnahme in wenig Chloroform säulenchromatographisch über Kieselgel. Als Eluent dient zunächst Dichlormethan, nach der Elution der nicht abreagierten Edukte wird auf ein Gemisch aus Dichlormethan und Methanol (100:1) umgestellt, worauf das Produkt erhalten wird. Dieses wird nach Entfernen des Eluenten in wenig Chloroform gelöst, durch Zugabe von Methanol gefällt und anschließend abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 0.058 g (24.1 %)

Schmelzpunkt: ≥ 250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform:Methanol 20:1): 0.38

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2950.9 m, 2923.8 s, 2855.6 m, 2366.9 w, 1694.1 vs, 1655.9 vs, 1593.2 s, 1535.0 w, 1514.3 w, 1484.8 w, 1426.0 m, 1404.1 m, 1377.9 w, 1354.2 m, 1333.5 vs, 1252.3 m, 1217.3 w, 1170.0 w, 1126.9 w, 1107.5 w, 1070.1 w, 1028.7 w, 979.7 w, 928.0 w, 851.8 w, 808.9 m, 771.8 w, 745.5 m, 771.8 w, 745.5 w, 703.3 w, 630.3 w cm^{-1} .

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 372.0 (0.11), 394.0 (0.10), 434.2 (0.13), 458.8 (0.24), 492.0 (0.55), 528.6 (1.00), 582.2 nm (0.69).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 528.4$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 594.1 (1.00), 648.0 nm (0.48).

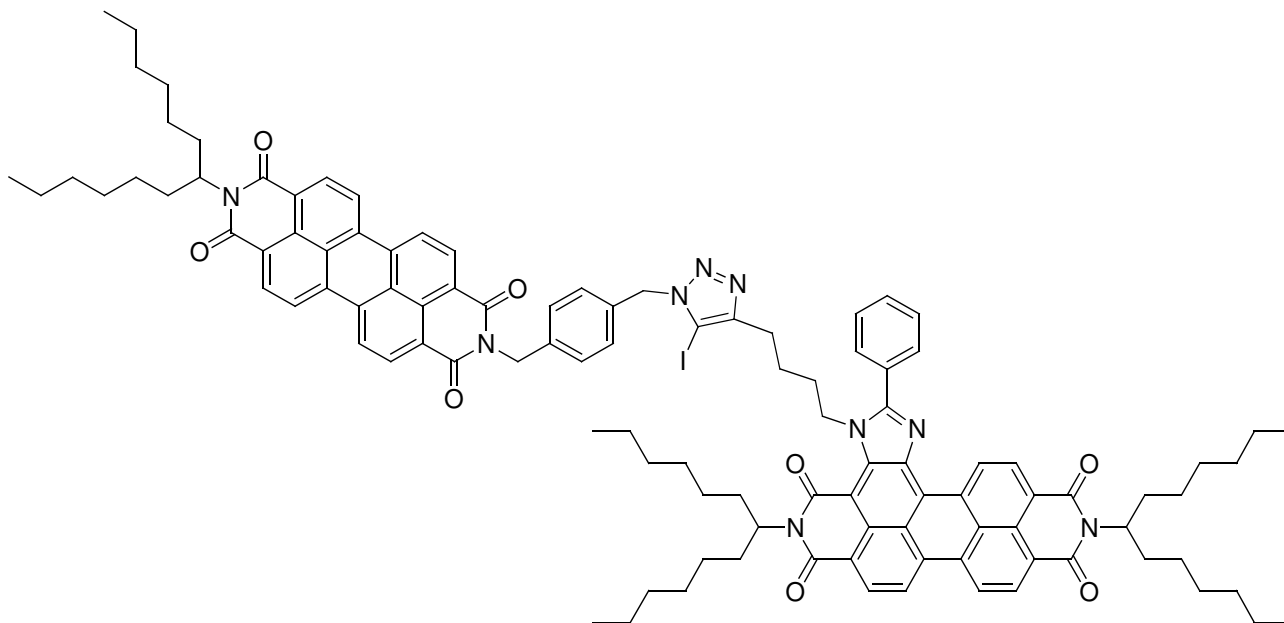
Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 528.4$ nm, $E_{528.4 \text{ nm}} = 0.0026/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.93$

Fluoreszenzquantenausbeute 2 ($\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm}} = 0.0084/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.70$

MS (FAB⁺): m/z (%): 1752.0 [M^+], 1626.1 [$M^+ - \text{I}$], 871.2 [$M^+ - \text{C}_{49}\text{H}_{46}\text{IN}_5\text{O}_4$], 689.1, 675.2, 507.1.

$\text{C}_{105}\text{H}_{110}\text{IN}_9\text{O}_8$ (1753.0):	ber.	C, 71.94, H 6.32, N 7.19;
	gef.	C, 72.62, H 6.46, N 7.18.

Kupplung von 4-(Hex-5-ynyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon mit N-(4-Azidomethylbenzyl)-N'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid über 1,3-dipolare Cycloaddition unter Bildung von Bichromophor **87**



4-(Hex-5-ynyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**48**) (0.100 g, 0.105 mmol), N-(4-Azidomethylbenzyl)-N'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**85**) (0.148 g, 0.206 mmol), Kupfer(I)iodid (0.132 g, 0.695 mmol) und Diisopropylamin (0.072 g, 0.56 mmol) werden in THF (15 mL) suspendiert bzw. gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Das Kupfer(I)iodid wird abfiltriert und das THF destillativ entfernt. Die Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts erfolgt nach dessen Aufnahme in wenig Chloroform säulenchromatographisch über Kieselgel. Die nicht abreagierten Edukte werden mit Dichlormethan als Eluent erhalten; Umstellen auf ein Gemisch aus Dichlormethan und Methanol (100:1) liefert eine weitere Zwischenfraktion, bevor das Produkt mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol (50:1) eluiert wird. Dieses wird nach Entfernen des Eluenten in wenig Chloroform gelöst, durch Zugabe von Methanol gefällt und anschließend abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 0.115 g (65.7 %) schwarz-dunkelvioletter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol = 20:1): 0.38

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2951.8 m, 2923.2 s, 2854.0 s, 2364.5 m, 2334.1 m, 2212.6 w, 2141.7 w, 2020.1 w, 1693.8 vs, 1652.5 vs, 1592.0 s, 1577.8 m, 1522.1 w, 1481.7 w, 1438.7 w, 1423.5 w, 1400.8 w, 1352.8 w, 1327.5 vs, 1249.1 m, 1211.2 w, 1168.2 m, 1105.9 w, 1069.6 w, 1024.1 s, 852.2 w, 808.5 m, 741.0 w, 718.2 w, 705.6 w, 665.1 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.71-0.86 (m, 18H, CH_3), 1.02-1.48 (m, 52H, CH_2), 1.79-2.11 (m, 8H, $\beta\text{-CH}_2 + \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=C}$), 2.15-2.35 (m, 8H, $\beta\text{-CH}_2 + \text{CH}_2\text{-C=C}$), 4.93 (t, $^3J=6.4$ Hz, 2H, N- CH_2), 5.11-5.24 (m, 3H, $\alpha\text{-CH}$), 5.24-5.35 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}_{\text{Triazin}}$), 7.06 (d, $^3J=8.0$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.45 (d, $^3J=8.2$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.55-7.65 (m, 3H, CH_{aryl}), 7.88-7.98 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.45-8.80 (m, 13H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.75 ppm (d, $^3J=8.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 457.3 (26780), 492.8 (60450), 528.4 (108530), 583.8 nm (82700).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 528.8 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 596.5 (1.00), 649.0 nm (0.46).

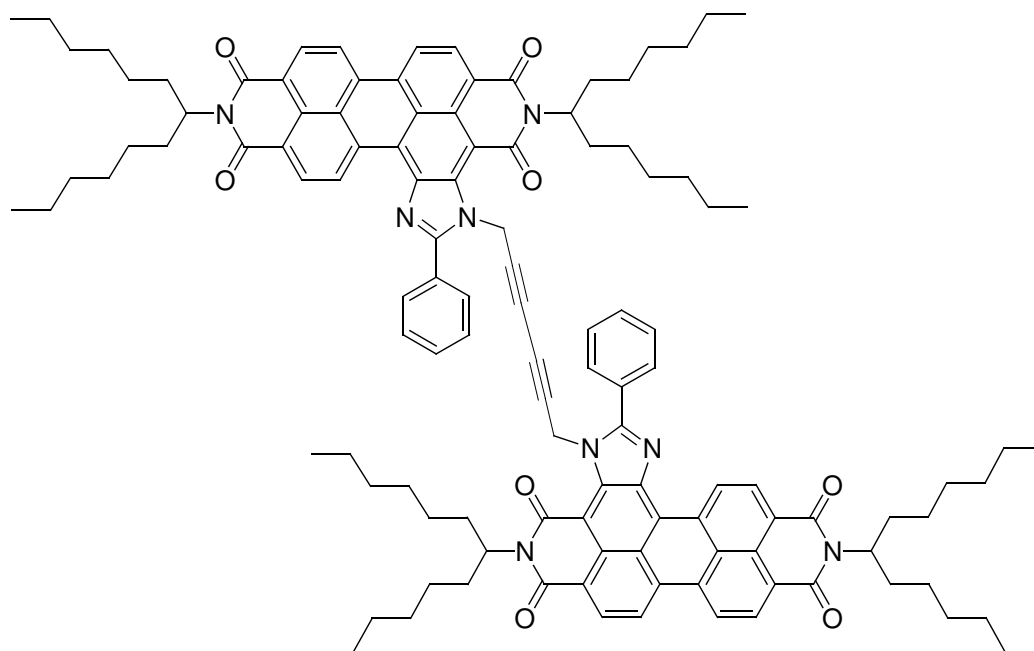
Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 528.8 nm, $E_{528.8 \text{ nm}}$ = 0.0299/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

Fluoreszenzquantenausbeute 2 (λ_{exc} = 491.6 nm, $E_{491.6 \text{ nm}}$ = 0.0162/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.81

MS (FAB^+): m/z : 1793.9 [M^+], 1119.1 [$M^+ - \text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_4$, Benzylperylenefragment], 964.3, 924.0 [$M^+ - \text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_4$], 782.2, 675.2 [$\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_4$, Benzylperylenefragment], 507.1 [$\text{C}_{31}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_4$, Monoaddukt ohne alle Reste].

$\text{C}_{108}\text{H}_{116}\text{IN}_9\text{O}_8$ [1795.0]:	ber.	C 72.26, H 6.51, N 7.02;
	gef.	C 71.88, H 6.50, N 7.03.

Glaserkupplung von 4-(Prop-2-ynyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**88**)



4-(Prop-2-ynyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**47**) (0.060 g, 0.066 mmol), Kupfer(I)-iodid (0.004 g, 0.020 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.007 g, 0.010 mmol) und Triphenylphosphin (0.005 g, 0.020 mmol) werden unter Stickstoffatmosphäre in THF (10 mL) suspendiert bzw. gelöst. Es erfolgt Zugabe von Triethylamin (5 mL) und es wird auf 85 °C erhitzt. Anschließend wird mit einer Sauerstoffatmosphäre überschichtet.

Es wird 4 Tage lang bei 85 °C rühren lassen. Anschließend erfolgt Zugabe von 2N Salzsäure (50 mL). Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Die Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent. Das Produkt wird als erste schwach fluoreszierende Bande erhalten.

Anschließend wird das Produkt aus einer konzentrierten Chloroformlösung mit Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 0.041 g (68.3 %) schwarz-dunkelvioletter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Dichlormethan): 0.90

UV/Vis (CHCl_3): Spektren sind konzentrationsabhängig, angegebenes Spektrum besitzt eine Extinktion von 0.393 bei einer Schichtdicke von 1 cm

$\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 399.0 (0.23), 441.6 (0.24), 541.4 (1.00), 581.4 \text{ nm} (0.80).$

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 541 \text{ nm}$): Spektren sind konzentrationsabhängig, angegebenes Spektrum besitzt eine Extinktion von 0.0392 bei einer Schichtdicke von 1 cm

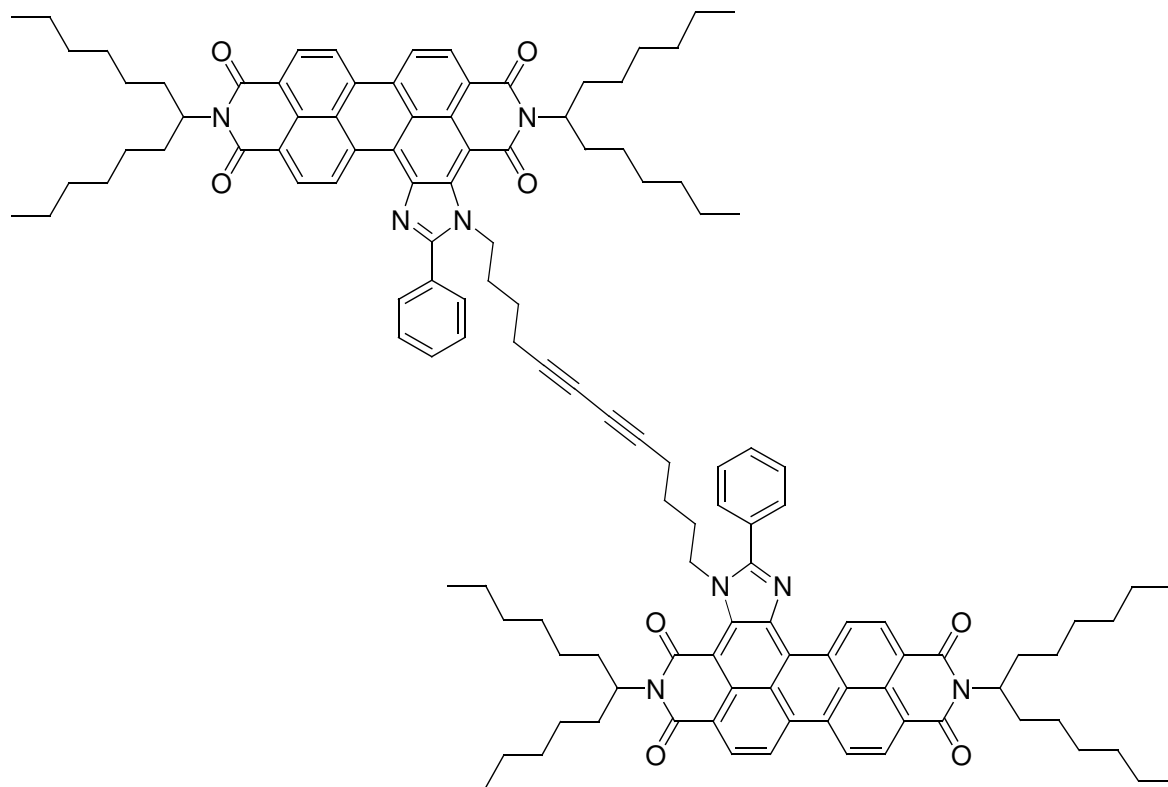
$\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 592.8 (1.00), 645.8 \text{ nm} (0.60).$

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 541 \text{ nm}$, $E_{541 \text{ nm}} = 0.0210/1 \text{ cm}$, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.80$

(Spektren sind konzentrationsabhängig, angegebenes Spektrum besitzt eine Extinktion von 0.0392 bei einer Schichtdicke von 1 cm)

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 1817.2 [$M^+ + \text{H}$], 945.3 [$M^+ - \text{C}_{57}\text{H}_{65}\text{N}_4\text{O}_4$, Imidazoloperylenfragment], 870.2 [$\text{C}_{57}\text{H}_{65}\text{N}_4\text{O}_4$, Imidazoloperylenfragment], 762.9 [Fragment bei 945.2 - $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 720.9 [symmetrische Spaltung des Glaserprodukts - $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$]

Glaserkupplung von 4-(Hex-5-ynyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**89**)



4-(Hex-5-ynyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**48**) (0.100 g, 0.105 mmol), Kupfer(I)-iodid (0.006 g, 0.032 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.011 g, 0.016 mmol) und Triphenylphosphin (0.008 g, 0.032 mmol) werden unter Stickstoffatmosphäre in THF (20 mL) suspendiert bzw. gelöst. Es erfolgt Zugabe von Triethylamin (10 mL) und es wird auf 85 °C erhitzt. Anschließend wird mit einer Sauerstoffatmosphäre überschichtet.

Es wird 20 h lang bei 85 °C rühren lassen. Anschließend erfolgt Zugabe von 2 N Salzsäure (50 mL). Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Die Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent.

Ausbeute: 0.095 g (95.0 %) schwarz-dunkelvioletter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Dichlormethan): 0.18

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.6 m, 2923.5 vs, 2855.2 s, 2361.6 w, 2340.0 w, 1740.1 w, 1687.9 vs, 1644.0 vs, 1590.7 s, 1574.2 w, 1529.5 w, 1484.9 w, 1448.2 w, 1424.3 m, 1407.0 w, 1379.6 w, 1364.2 w, 1331.8 vs, 1254.8 m, 1223.9 w, 1179.0 w, 1093.0 w, 1054.7 w, 1023.3 w, 871.6 w, 841.5 w, 808.1 m, 777.2 w, 748.3 m, 720.3 w, 700.3 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.67-0.94 (m, 18H, CH_3 und CH_2), 1.05-1.38 (m, 64H, CH_2), 1.38-1.47 (br, 4H, CH_2), 1.73-1.91 (m, 12H, $\beta\text{-CH}_2$ und CH_2), 2.18-2.34 (m, 8H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.94 (t, $^3J=6.5$ Hz, 4H, N- CH_2), 5.13-5.23 (m, 4H, $\alpha\text{-CH}$), 7.58-7.65 (m, 6H, CH_{aryl}), 7.88-7.96 (m, 4H, CH_{aryl}), 8.59-8.81 (m, 10H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.78 ppm (d, $^3J=7.9$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 18.7, 22.8, 22.8, 22.9, 25.3, 27.2, 27.3, 28.0, 29.5, 32.0, 32.7, 48.9, 54.9, 54.9, 55.1, 65.7, 76.1, 108.2, 111.6, 121.5, 122.9, 124.0, 124.0, 127.1, 127.4, 129.4, 129.4, 129.5, 130.0, 130.0, 130.5, 131.4, 131.6, 135.1, 145.0, 163.8, 164.1, 165.1 ppm.

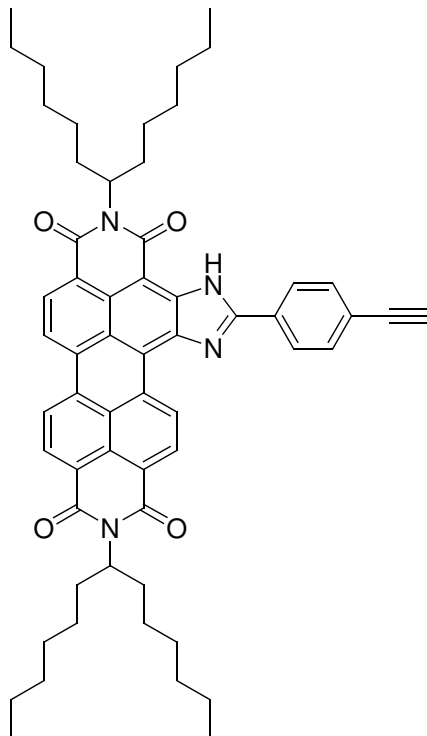
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 377.2 (0.10), 396.2 (0.11), 439.2 (0.12), 501.6 (0.18), 539.4 (0.53), 583.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 539.6$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 595.1 (1.00), 649.3 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 539.6$ nm, $E_{539.6 \text{ nm}} = 0.0132/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 1990.9 [M^+]

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-ethinylphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**91**)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-trimethylsilanylethynylphenyl)imidazolo[4',5':3,4]-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**30**) (0.090 g, 0.093 mmol) werden in THF (80 mL) gelöst. Es erfolgt Zugabe von Tetrabutylammoniumfluoridlösung (0.05 mL, 1 M in THF). Man beobachtet einen sofortigen Farbumschlag zu Blau. Es wird eine Minute rühren gelassen und dann erfolgt Abbruch durch Zugabe von 2 N Salzsäure (50 mL) und Wasser (200 mL). Der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform als Eluent.

Ausbeute: 0.066 g (80 %) schwarz-brauner Farbstoff

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.18.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.78-0.85 (m, 12H, CH₃), 1.14-1.45 (m, 32H, CH₂), 1.80-1.99 (m, 4H, β -CH₂), 2.18-2.38 (m, 4H, β -CH₂), 3.32 (s, 1H, C \equiv CH), 5.13-5.32 (m, 2H, α -CH), 7.76 (d, ³*J*=8.3 Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.26-8.36 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.63 (d, ³*J*=8.1 Hz, 1H, CH_{perylene}), 8.65-8.85 (m, 4H, CH_{perylene}), 10.76 (d, ³*J*=8.0 Hz, 1H, CH_{perylene}), 11.56 ppm (s, 1H, N-H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 22.8, 27.2, 29.5, 32.0, 32.0, 32.7, 54.9, 80.9, 83.0, 121.4, 123.0, 123.8, 126.2, 126.8, 126.9, 127.7, 128.4, 129.4, 130.9, 133.3, 134.9, 143.9, 156.5, 164.0, 165.1, 165.9 ppm.

COSY-NMR (CDCl₃): Kreuzsignale von CH_{aryl} bzw. CH_{perylene} bei δ = (7.76, 8.34), (8.79, 10.76) ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (*E_{rel}*) = 364.8 (0.12), 384.2 (0.15), 446.0 (0.19), 469.8 (0.20), 507.2 (0.18), 546.2 (0.52), 590.8 nm (1.00).

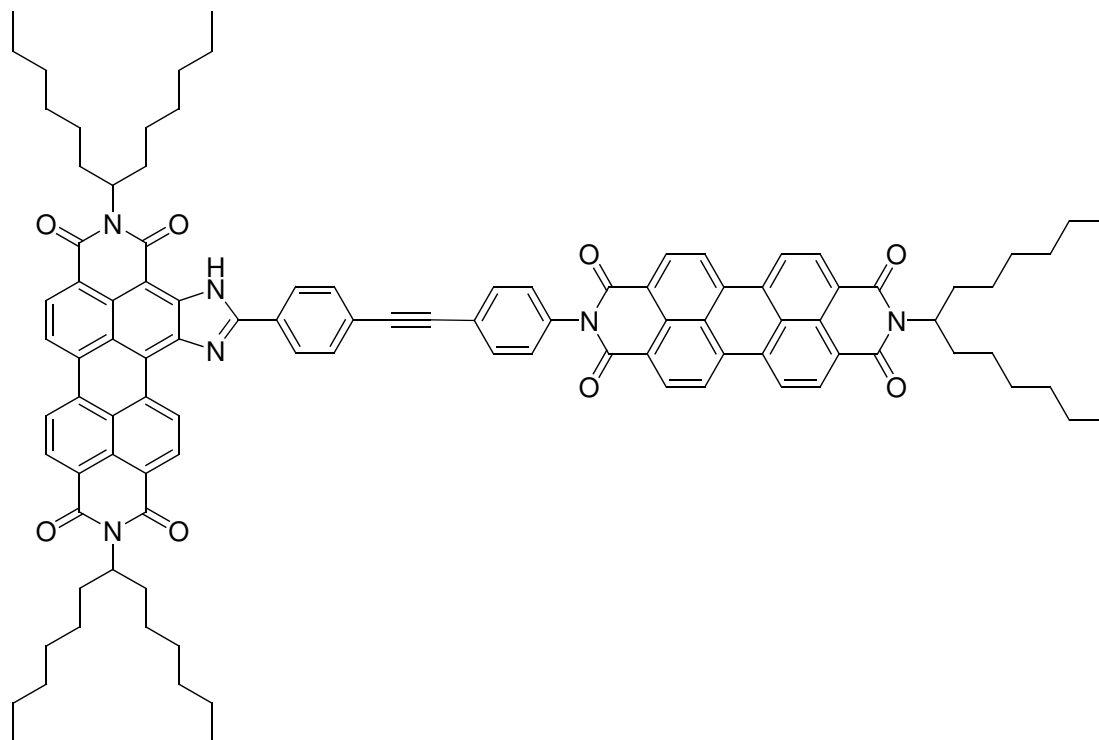
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 545.2 nm): λ_{max} (*I_{rel}*) = 600.6 (1.00), 653.6 (0.45), 719.0 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 545.2 nm, *E_{545.2 nm}* = 0.0116/1 cm, CHCl₃, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

MS (FAB⁺): *m/z* = 895.7 [*M*⁺], 713.5 [*M*⁺ - C₁₃H₂₆], 531.3 [*M*⁺ - 2 C₁₃H₂₆]

HRMS (C₅₉H₆₇N₄O₄):	ber.	<i>m/z</i> : 895.5162;	
	gef.	<i>m/z</i> : 895.5178.	Δ = + 0.0016

Kupplung von 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-ethinylphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra-[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon mit 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**92**)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-ethinylphenyl)imidazolo[4',5':3,4]-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)tetraon (**91**) (0.055 g, 0.061 mmol), 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-iodophenyl)-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**79**) (0.048 g, 0.061 mmol), Kupfer(I)iodid (0.003 g, 0.016 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.008 g, 0.012 mmol) und Triphenylphosphin (0.004 g, 0.016 mmol) werden unter Stickstoffatmosphäre in THF (15 mL) suspendiert bzw. gelöst. Es erfolgt Zugabe von Triethylamin (7.5 mL) und es wird auf 85 °C erhitzt. Es wird 24 h lang bei 85 °C rühren lassen. Anschließend erfolgt Zugabe von 2 N Salzsäure (50 mL). Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Die Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan und als Eluent. Es bedarf einer weiteren Reinigung mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (100:1).

Ausbeute: 0.042 g (44 %) schwarzer Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol 100:1): 0.61

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.76-0.90 (m, 18H, CH_3), 1.16-1.46 (m, 48H, CH_2), 1.85-2.00 (m, 6H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.39 (m, 6H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.14-5.32 (m, 3H, $\alpha\text{-CH}$), 7.34 (d, $^3J=8.3$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.77 (d, $^3J=8.3$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.82 (d, $^3J=8.1$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.26-8.33 (br, 2H, CH_{aryl}), 8.43(d, $^3J=8.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.45(d, $^3J=8.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.49-8.67 (m, 7H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.76 (d br, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.64 (d, $^3J=8.1$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.49 ppm (s, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.8, 22.9, 27.2, 27.3, 29.5, 29.5, 29.9, 32.0, 32.1, 32.6, 32.7, 32.7, 54.9, 55.1, 89.9, 123.0, 123.2, 123.3, 123.5, 123.7, 126.3, 126.7, 126.7, 127.4, 127.9, 129.2, 129.3, 129.5, 129.9, 131.9, 132.9, 132.9, 135.2, 135.5, 138.7, 156.8, 163.4 ppm.

COSY-NMR (CDCl_3): Kreuzsignale von CH_{aryl} bzw. $\text{CH}_{\text{perylene}}$ bei δ = (7.34, 7.77), (7.82, 8.30), (8.76, 10.64) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 315.8 (0.36), 369.2 (0.19), 390.2 (0.18), 459.6 (0.35), 490.8 (0.68), 528.4 (1.00), 594.0 nm (0.78).

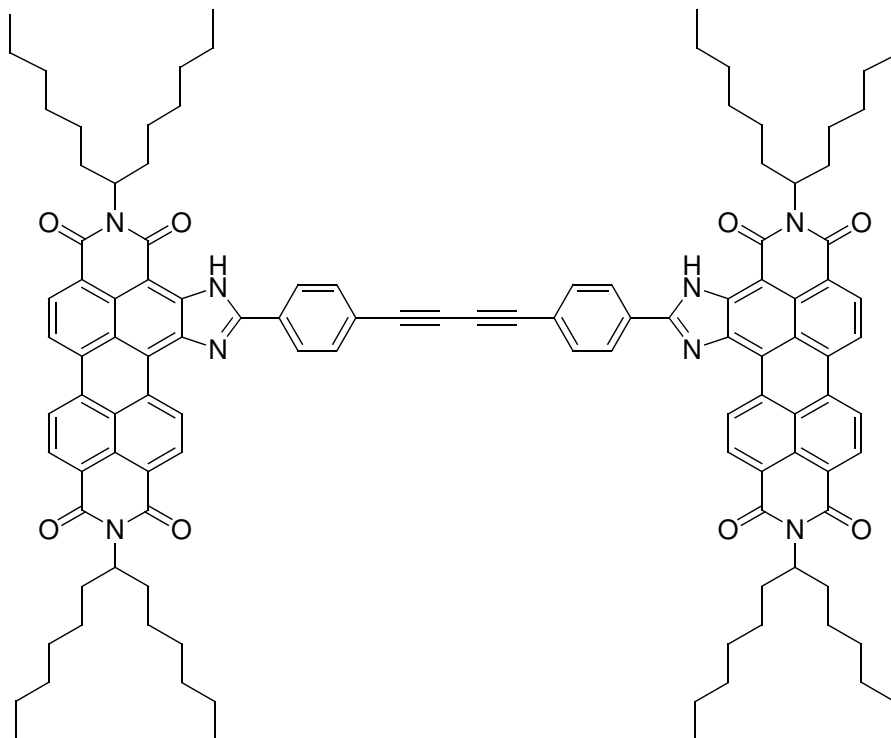
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 550 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 604.0 (1.00), 659.1 nm (0.47).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 550 nm, $E_{550 \text{ nm}}$ = 0.0075/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

Fluoreszenzquantenausbeute 2 (λ_{exc} = 492.2 nm, $E_{492.2 \text{ nm}}$ = 0.0115/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.91

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 1541.7 [M^+], 1358.2 [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 1175.8 [$M^+ - 2 \times \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 992.6 [$M^+ - 3 \times \text{C}_{13}\text{H}_{27}$]

Glaserkupplung von 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-ethinylphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (97)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-ethinylphenyl)-imidazolo[4',5':3,4]-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**91**) (0.100 g, 0.105 mmol), 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon^{iv} (**95**) (0.435 g, 0.560 mmol), Kupfer(I)-iodid (0.015 g, 0.070 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.040 g, 0.055 mmol) und Triphenylphosphin (0.020 g, 0.070 mmol) werden unter Stickstoffatmosphäre in THF (15 mL) suspendiert bzw. gelöst. Es erfolgt Zugabe von Triethylamin (7.5 mL) und es wird auf 85 °C erhitzt. Es wird 12 h lang bei 85 °C rühren lassen. Anschließend erfolgt Zugabe von 2 N Salzsäure (50 mL). Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Die Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (100:1) als Eluent. Nach Abtrennung der Eduktfraktion wird das Produkt als zweite Fraktion erhalten.

Ausbeute: 0.032 g (64.0 %) schwarz-dunkelvioletter Feststoff

^{iv} Freundlicherweise von A. J. Esterbauer zur Verfügung gestellt

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform:Methanol 100:1): 0.29

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.75-0.90 (m, 24H, CH_3), 1.13-1.47 (m, 64H, CH_2), 1.84-2.01 (m, 8H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.38 (m, 8H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.15-5.33 (m, 4H, $\alpha\text{-CH}$), 7.83 (d, $^3J=8.2$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.30-8.37 (br, 4H, CH_{aryl}), 8.50-8.82 (m, 10H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.69 (d, $^3J=7.6$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.56 ppm (s, 2H, NH).

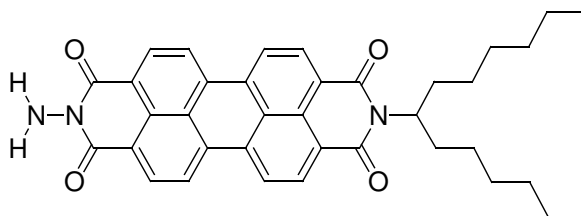
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 396.2 (0.26), 457.8 (0.29), 481.6 (0.33), 508.4 (0.22), 549.0 (0.55), 595.0 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 549 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 605.6 (1.00), 659.1 (0.46), 718.7 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 549 nm, $E_{549 \text{ nm}}$ = 0.0161/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

MS (MALDI, Anthracen): m/z : 1789.3 [M^+ + H], 1060.0 [M^+ - 4 \times $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$].

2-Amino-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (98)



N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**53**) (2.00 g, 3.49 mmol) wird mit Imidazol (7 g) überschichtet. Dann erfolgt Zugabe von Hydrazinmonohydrat (0.34 mL, 6.98 mmol) und es wird auf 130 °C erhitzt.

Nach Erreichen der Temperatur hat sich eine zähe Schmelze gebildet. Nach 45 min Reaktionszeit erfolgt eine Zugabe äquivalenter Mengen Imidazol und Hydrazinmonohydrat.

Nach weiteren 45 min wird die Reaktion durch Zugabe von Ethanol (50 mL) und 2 N Salzsäure (50 mL) abgebrochen. Der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und bei 100 °C getrocknet.

Reinigung erfolgt im ersten Schritt mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid (neutral) mit einem Gemisch aus Chloroform und Ethanol (20:1) als Eluent.

Darauf folgt eine zweite säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Ethanol (20:1) als Eluent.

Ausbeute: 1.66 g (81.1 %) dunkelroter, metallisch-glänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform:Ethanol 20:1): 0.22

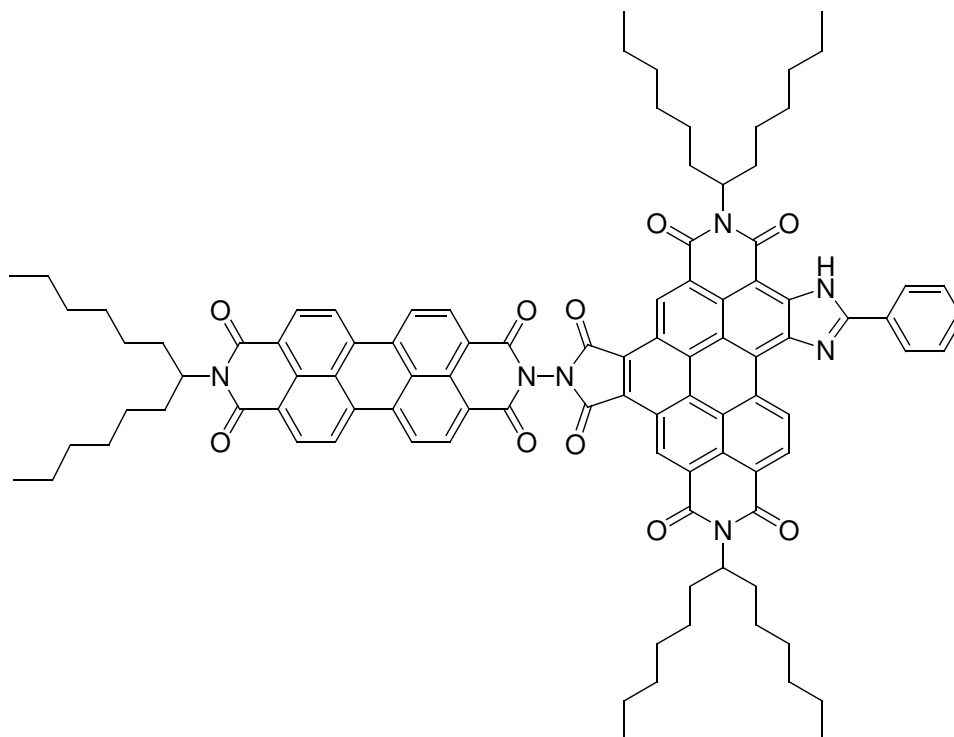
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, $^3J=7.1$ Hz, 6H, CH_3), 1.15-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.82-1.90 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.18-2.28 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.12-5.20 (m, 1H, CH-N), 5.55 (br, 2H, NH_2), 8.55 (d, $^3J=8.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.57 (d, $^3J=8.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.60-8.71 ppm (m, 4H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.8, 27.2, 29.5, 32.0, 32.6, 55.1, 122.4, 123.2, 123.6, 126.3, 126.7, 128.2, 129.7, 131.3, 131.9, 132.0, 134.2, 135.4, 160.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 461.0 (0.22), 492.4 (0.61), 528.8 nm (1.00).

HRMS ($\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_4$):	ber.	m/z : 587.2784,	
	gef.	m/z : 587.2780.	$\Delta = -0.0004$

$\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_4$ [587.7]:	ber.	C 75.62, H 6.35, N 7.15;
	gef.	C 75.83, H 6.38, N 7.13.

Bichromophor 99

60 (0.050 g, 0.052 mmol), 2-Amino-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**98**) (0.040 g, 0.068 mmol) werden in Chinolin (5 mL) gelöst und auf 150 °C erhitzt. Es wird 18 h lang bei 150 °C gerührt.

Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 2 N Salzsäure (50 mL) zu. Der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und getrocknet.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Ethanol (60:1) als Eluent. Die Produktfraktion wird als erste Bande erhalten.

Ausbeute: 0.061 g (76 %)

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform:Ethanol 60:1): 0.44

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 °C): δ = 0.75-0.90 (m, 18H, CH_3), 1.17-1.53 (m, 48H, CH_2),

1.83-2.09 (m, 6H, β -CH), 2.16-2.30 (m, 2H, β -CH), 2.30-2.44 (m, 4H, β -CH), 5.08-5.21 (m, 1H, α -CH₂), 5.24-5.38 (m, 2H, α -CH₂), 7.64-7.77 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.50 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.62-8.77 (m, 6H, CH_{perylene}), 8.82 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2H, CH_{perylene}), 9.34 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, CH_{perylene}), 10.40-10.50 (m, 2H, CH_{perylene}), 11.61 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, CH_{perylene}), 11.98 ppm (s, 1H, NH).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 304.4 (23850), 399.8 (34790), 412.2 (46100), 463.0 (36030), 492.6 (90270), 529.6 nm (140320).

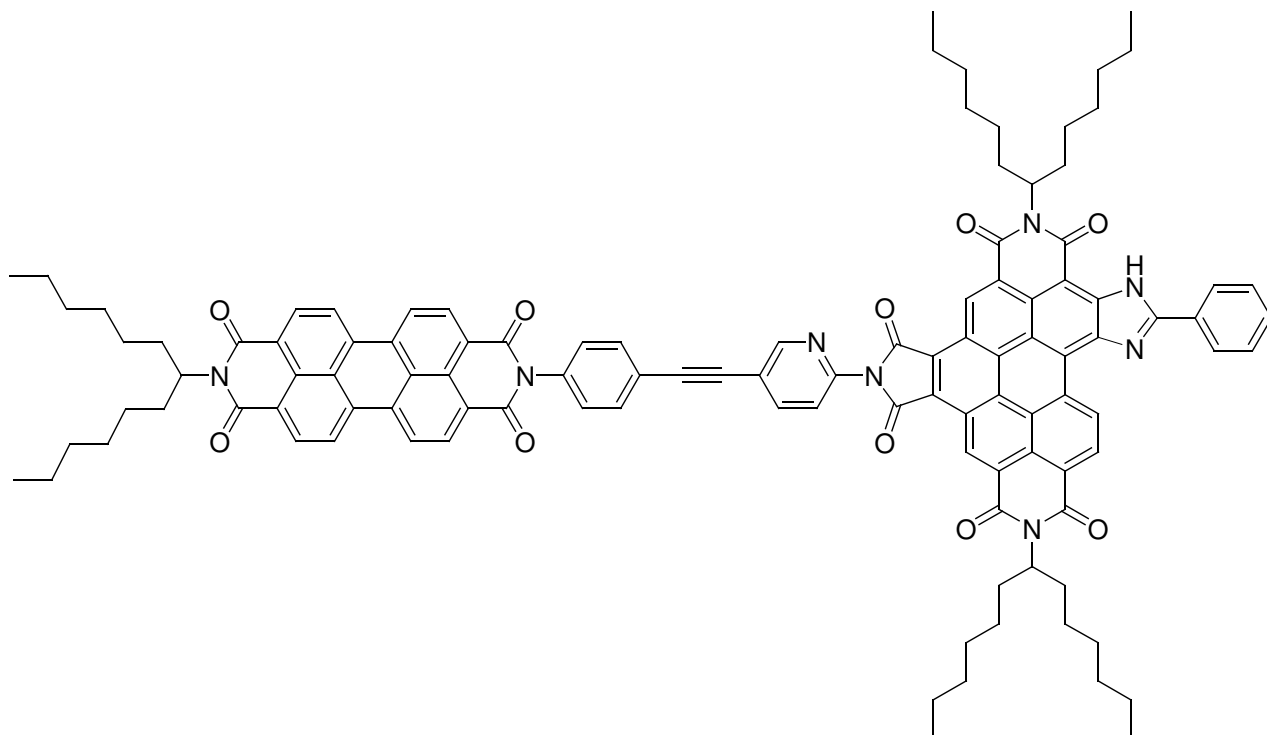
Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 492$ nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 539.9(1.00), 580.4 nm (0.52).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 491.2$ nm, $E_{491.2 \text{ nm}} = 0.0166/1$ cm, CHCl₃, Referenz C25⁵⁷ mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.89$

Fluoreszenzquantenausbeute 2 ($\lambda_{\text{exc}} = 411.4$ nm, $E_{411.4 \text{ nm}} = 0.0053/1$ cm, CHCl₃, Referenz C25⁵⁷ mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

MS (FAB⁻): m/z (%) = 1533.6 [$M^+ - \text{H}$], 1351.5 [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 962.5 [$M^+ - \text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{Perylenfragment}$].

HRMS (C₉₇H₉₈N₇O₁₀):	ber.	m/z : 1533.7453;	
	gef.	m/z : 1533.7418	$\Delta = -0.0035$

Bichromophor 100

61 (0.050 g, 0.043 mmol), 2-(1-Hexylheptyl)-9-(4-ethynylphenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**83**) (0.058 g, 0.086 mmol), Kupfer(I)iodid (0.004 g, 0.021 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.012 g, 0.017 mmol) und Triphenylphosphin (0.006 g, 0.021 mmol) werden unter Argonatmosphäre in THF (10 mL) suspendiert bzw. gelöst. Es erfolgt Zugabe von Triethylamin (5 mL) und es wird auf 85 °C erhitzt.

Es wird 18 h lang bei 85 °C rühren lassen. Anschließend erfolgt Zugabe von 2 N Salzsäure (50 mL). Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Die Aufreinigung des erhaltenen Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (50:1) als Eluent. Nach Abtrennung der Eduktfraktionen wird das Produkt als dritte Fraktion erhalten.

Ausbeute: 0.020 g (27 %)

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform:Methanol 50:1): 0.11

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 °C): δ = 0.78-0.91 (m, 18H, CH_3), 1.18-1.62 (m, 48H, CH_2), 1.84-1.95 (m, 2H, $\beta\text{-CH}$), 1.96-2.30 (m, 6H, $\beta\text{-CH}$), 2.32-2.50 (m, 4H, $\beta\text{-CH}$), 5.04-5.16 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}_2$), 5.26-5.42 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 7.38 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.70-7.76 (br, 3H, CH_{aryl}), 7.79 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, CH_{aryl}), 7.85 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{pyridyl}}$), 8.20 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{pyridyl}}$), 8.34-8.66 (m, 10H, CH_{aryl} und $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.95 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{pyridyl}}$), 9.20 (d, 3J = 8.2 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.24 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.39 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.35 (d, 3J = 8.5 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.78 ppm (s, 1H, NH).

COSY-NMR (CDCl_3): Kreuzsignale von CH_{aryl} bzw. $\text{CH}_{\text{perylene}}$ bei δ = (7.38, 7.79), (7.73, 8.42), (7.85, 8.20), (9.20, 11.35) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 399.2 (39300), 420.4 (56000), 461.0 (36800), 491.2 (89600), 527.8 nm (137300).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 537.8 (1.00), 581.8 nm (0.56).

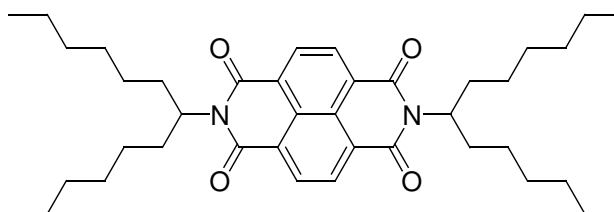
Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 491.2 nm, $E_{491.2 \text{ nm}}$ = 0.0145/1 cm, CHCl_3 , Referenz C25⁵⁷ mit Φ = 1.00): Φ = 0.75

Fluoreszenzquantenausbeute 2 (λ_{exc} = 411.4 nm, $E_{411.4 \text{ nm}}$ = 0.0068/1 cm, CHCl_3 , Referenz C25⁵⁷ mit Φ = 1.00): Φ = 0.72

MS (MALDI, Anthracen): m/z (%) = 1713.1 [M^+ +H], 1529.9 [M^+ - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 1347.7 [M^+ - $2 \times \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 1165.5 [M^+ - $3 \times \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

4.9 Verallgemeinerung der lateralen heterocyclischen Ringerweiterung mit anderen Farbstoffsystemen

2,7-Bis-(1-hexylheptyl)benzo[lmn][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**102**)



Isochromeno[6,5,4-def]isochromene-1,3,6,8-tetraon (**100**) (3.00 g, 11.2 mmol) und 1-Hexylheptylamin (5.58 g, 28.0 mmol) werden in DMF (100 mL) suspendiert und auf 110 °C erhitzt. Dabei tritt vollständige Lösung aller Reaktanden ein. Es wird 4 h bei 110 °C gerührt, dann auf Raumtemperatur abkühlen lassen und durch Zugabe von Salzsäure (2 N, 200 mL) gequenchet. Es wird dreimal mit Chloroform (200 mL) ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt. Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform. Man erhält das Produkt als erste Bande, die ein zähflüssiges Öl ist, das mit der Zeit langsam auskristallisiert.

Ausbeute: 5.63 g (79.7 %) leicht-orange gefärbtes Öl, kristallisiert langsam zu nahezu farblosen Feststoff aus

Schmelzpunkt: 67-68 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.79

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (m), 2854 (m), 2361 (w), 2338 (w), 1702 (s), 1660 (vs), 1577 (m), 1452 (m), 1398 (w), 1326 (vs), 1245 (s), 1213 (w), 1186 (w), 1092 (w), 887 (vw), 773 (m), 733 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.80 (t, 3J = 7.1 Hz, 12H, CH_3), 1.11-1.35 (m, 32H, CH_2),

1.78-1.86 (m, 4H, β -CH₂), 2.12-2.23 (m, 2H, β -CH₂), 5.09-5.18 (m, 2H, CH-N), 8.64-8.76 ppm (br, 4H, CH_{aryl}).

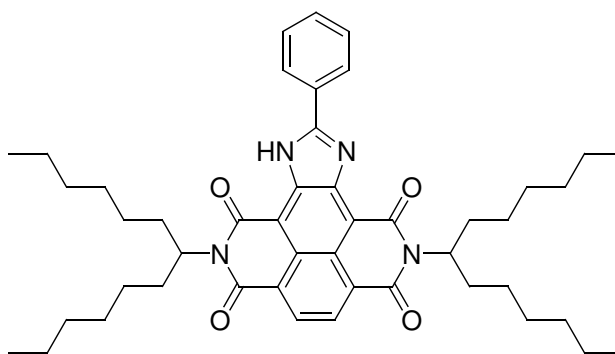
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.2, 22.8, 27.1, 29.4, 31.9, 32.5, 55.4, 127.0, 130.8, 131.6, 163.2, 164.4 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 342.8 (0.52), 331.6 (0.82), 382.4 nm (1.00).

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%): 632.4 (4.6), 631.4 (19.9), 630.4 (47.8) [M^+], 452.2 (3.1), 451.2 (19.1), 450.2 (89.4), 449.2 (100.0) [M^+ - C₁₃H₂₄], 269.0 (6.4), 268.0 (31.27), 267.0 (29.6) [M^+ - C₂₆H₅₀].

HRMS (C₄₀H₅₈N₂O₄):
ber. m/z : 630.4397,
gef. m/z : 630.4389. Δ = -0.0018

2,7-Bis-(1-hexylheptyl)-10-phenylbenzo[*lmn*]imidazolo[4,5-*f*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**103**)



2,7-Bis-(1-hexylheptyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**102**) (0.300 g, 0.476 mmol) und Natriumamid (99 proz. Pulver, 0.300 g, 7.69 mmol) werden in Benzonitril (20 mL) suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wird eine rot-orange Verfärbung der Reaktionsmischung beobachtet. Es wird 2 h bei 165 °C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das Benzonitril im Feinvakuum abdestilliert.

Es erfolgt Zugabe von Salzsäure (2 N, 50 mL) und es wird dreimal mit Chloroform (50 mL)

ausgeschüttelt. Anschließend wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent. **103** wird als erste Bande erhalten.

Ausbeute: 0.044 g (12 %) gelbliches zähes Öl

R_f (Kieselgel/Chloroform/*iso*-Hexan 3:1): 0.47

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.79 (t, $^3J=7.0$ Hz, 12H, CH_3), 1.12-1.40 (m, 32H, CH_2), 1.84-1.94 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.18-2.35 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.19-5.28 (m, 2H, CH-N), 7.58-7.67 (m, 3H, CH_{aryl}), 8.41 (d, $^3J=7.0$ Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.69-8.79 ppm (br, 2H, $\text{CH}_{\text{naphthalin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.8, 27.3, 29.5, 30.4, 31.7, 32.0, 32.7, 55.2, 55.5, 124.2, 127.8, 128.7, 129.5, 130.3, 133.2, 161.9, 163.7, 164.9 ppm.

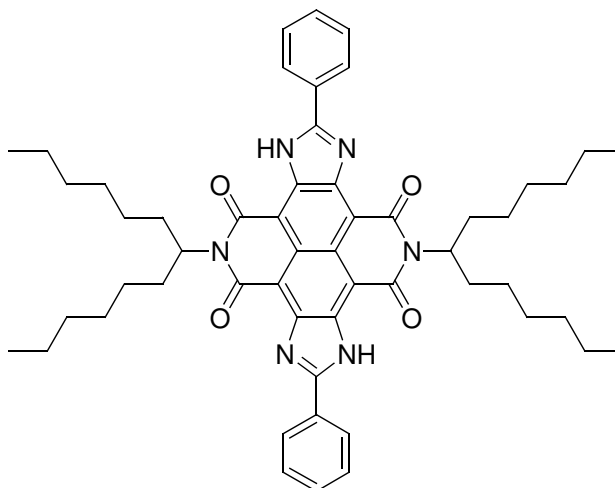
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 251.8 (0.98), 304.0 (0.37), 316.6 (0.36), 442.4 nm (1.00)

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 417$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 480.5 (1.00), 507.6 nm (0.88).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 417$ nm, $E_{417\text{ nm}} = 0.0281/1$ cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.28$

HRMS ($\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3$):
ber. m/z : 746.4771,
gef. m/z : 746.4761. $\Delta = -0.0010$

2,8-Bis-(1-hexylheptyl)-5,11-bisphenylbenzimidazolo[4,5,6,7-*lmn*]imidazolo[4,5-*f*]
[3,8]phenanthrolin-1,3,7,9-tetraon (**104**)



2,7-Bis-(1-hexylheptyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**102**) (0.300 g, 0.476 mmol) und Natriumamid (99 proz. Pulver, 0.300 g, 7.69 mmol) werden in Benzonitril (20 mL) suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wird eine rot-orange Verfärbung der Reaktionsmischung beobachtet. Es wird 2 h bei 165 °C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das Benzonitril im Feinvakuum abdestilliert.

Es erfolgt Zugabe von Salzsäure (2 N, 50 mL) und es wird dreimal mit Chloroform (50 mL) ausgeschüttelt. Anschließend wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent. **104** wird als dritte Bande erhalten.

Ausbeute: 0.230 g (56.0 %) orange-farbener Feststoff

Schmelzpunkt: ≥ 250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform/*iso*-Hexan 3:1): 0.28

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3409 (s), 2952 (m), 2923 (s), 2854 (m), 1702 (s), 1671 (w), 1640 (vs), 1540 (m),

1460 (vs), 1416 (m), 1329 (w), 1307 (w), 1279 (vs), 1226 (w), 1208 (w), 1190 (m), 1046 (w), 953 (w), 940 (w), 834 (w), 834 (w), 778 (m), 686 (m) cm^{-1} .

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.70-0.90 (m, 12H, CH_3), 1.13-1.51 (m, 32H, CH_2), 1.92-2.01 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.31-2.40 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.32-5.39 (m, 2H, CH-N), 7.62 (t, 3J =6.8 Hz, 6H, CH_{aryl}), 8.43 ppm (d, 3J =6.6 Hz, 4H, CH_{aryl}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.6, 22.8, 27.4, 29.5, 32.0, 32.7, 55.2, 110.8, 111.5, 121.8, 128.1, 128.7, 129.5, 132.9, 143.4, 161.1, 164.0, 164.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 463.5 (sh, 43398), 492.5 (55006), 512.4 nm (40993).

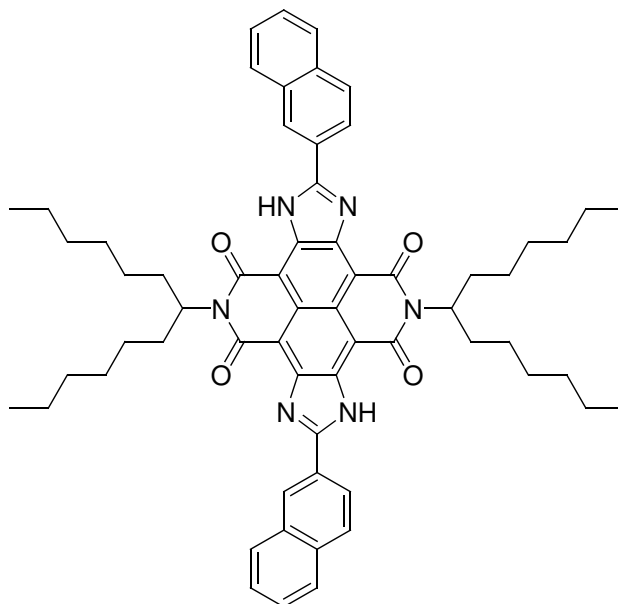
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 462 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 528.1 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 462 nm, $E_{462 \text{ nm}}$ = 0.0233/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.53

HRMS ($\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_4$):	ber. m/z :	862.5146,	
	gef. m/z :	862.5145.	Δ = -0.0001

$\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_4$ [863.1]:	ber.	C 75.14, H 7.71, N 9.74;
	gef.	C 74.78, H 7.36, N 9.68.

2,8-Bis-(1-hexylheptyl)-5,11-bis-(2-naphthyl)benzimidazo[4,5,6,7-lmn]imidazo[4,5-f][3,8]phenanthrolin-1,3,7,9-tetraon **105**



2,7-Bis-(1-hexylheptyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**102**) (0.300 g, 0.476 mmol) und Natriumamid (95 proz. Pulver, 0.300 g, 7.69 mmol) werden in 2-Naphthylnitril (5 g) suspendiert und auf 165 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur ist das Naphthylnitril vollständig geschmolzen und es wird eine rot-orange Verfärbung der Reaktionsmischung beobachtet. Es wird 3 h bei 165 °C gerührt, wobei nach 2 h ein Festwerden der Reaktionsmischung erfolgt. Anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen.

Es erfolgt Zugabe von Salzsäure (2 N, 50 mL) und es wird dreimal mit Chloroform (50 mL) ausgeschüttelt. Anschließend wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent. Es wird das Monoaddukt und ein Großteil des nicht reagierten Naphthylnitrils entfernt. Nach einer weiteren säulenchromatographischen Reinigung mit Chloroform und *iso*-Hexan (1:1) wird der Farbstoff rein erhalten.

Ausbeute: 0.128 g (27.9 %) tiefroter Feststoff

Schmelzpunkt: $\geq 250\text{ }^{\circ}\text{C}$

R_f (Kieselgel/Chloroform/iso-Hexan 1:1): 0.15

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3413.5 m, 3054.2 w, 2955.0 m, 2921.2 s, 2852.2 s, 2361.8 w, 1698.3 s, 1668.3 w, 1638.6 vs, 1535.3 m, 1496.2 s, 1461.8 vs, 1416.4 m, 1362.5 w, 1326.2 w, 1281.6 vs, 1233.3 m, 1208.5 w, 1197.9 w, 1181.5 m, 1154.5 w, 963.7 w, 949.3 w, 911.1 w, 855.3 m, 819.7 w, 804.1 w, 793.0 w, 751.7 m, 725.5 w, 633.8 w cm^{-1} .

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ = 0.80 (t, 3J =6.9 Hz, 12H, CH_3), 1.14-1.27 (m, 18H, CH_2), 1.28-1.39 (m, 12H, CH_2), 1.39-1.51 (m, 4H, CH_2), 1.97-2.05 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.35-2.45 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.36-5.44 (m, 2H, CH-N), 7.57-7.66 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{naphthyl}}$), 7.87-7.95 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{naphthyl}}$), 8.05 (d, 3J =8.6 Hz, 4H, $\text{CH}_{\text{naphthyl}}$), 8.49 (d, 3J =7.9 Hz, 4H, $\text{CH}_{\text{naphthyl}}$), 8.97 ppm (s, 2H, $\text{CH}_{\text{naphthyl}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ = 14.3, 22.8, 27.5, 29.6, 32.0, 32.8, 55.3, 121.9, 124.6, 125.2, 127.5, 128.2, 128.7, 129.4, 129.6, 133.2, 135.5, 161.1, 164.1, 164.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 499.4 (1.00), 528.0 nm (0.84).

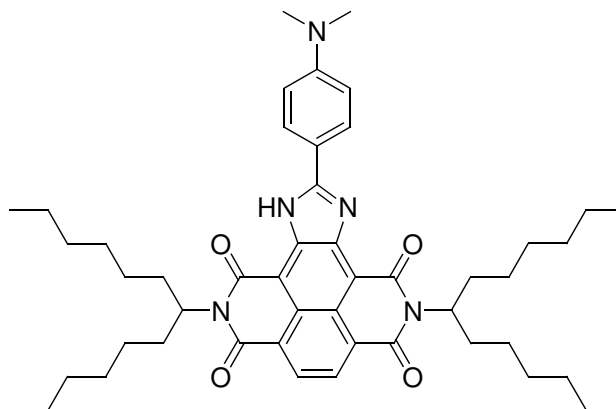
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 470 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 550.7 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 470 nm, $E_{470\text{ nm}}$ = 0.0185/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.79

HRMS ($\text{C}_{62}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{O}_4$):
ber. m/z : 962.5459,
gef. m/z : 962.5436. Δ = -0.0023

$\text{C}_{62}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{O}_4$ [963.3]:
ber. C 77.31, H 7.32, N 8.72;
gef. C 76.65, H 7.36, N 8.43.

2,7-Bis-(1-hexylheptyl)-10-(4-dimethylaminophenyl)benzo[*lmn*]imidazolo[4,5-*f*]
[3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**106**)



2,7-Bis-(1-hexylheptyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (**102**) (0.300 g, 0.476 mmol) und Natriumamid (0.300 g, 7.69 mmol) werden mit 4-Dimethylaminobenzonitril (5 g, 34.2 mmol) gemischt und auf 165 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wird eine bläulich-grüne Verfärbung der Reaktionsmischung beobachtet. Es wird 2 h bei 165 °C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das 4-Dimethylaminobenzonitril im Feinvakuum abdestilliert. Es erfolgt Zugabe von Salzsäure (2 N, 50 mL) und es wird dreimal mit Chloroform (50 mL) ausgeschüttelt. Anschließend wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform als Eluent. **106** wird als erste Fraktion erhalten. **107** wird als zweite Fraktion erhalten.

Ausbeute: 0.034 g (9.0 %) schwarzer pulvriger Feststoff

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.50

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.80 (t, 3J =7.0 Hz, 12H, CH_3), 1.10-1.46 (m, 32H, CH_2), 1.82-1.95 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.16-2.36 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.15 (s, 6H, NCH_3), 5.19-5.30 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 6.87 (d, 3J =8.3 Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.31 (d, 3J =7.9 Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.63-8.75 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{naphthyl}}$).

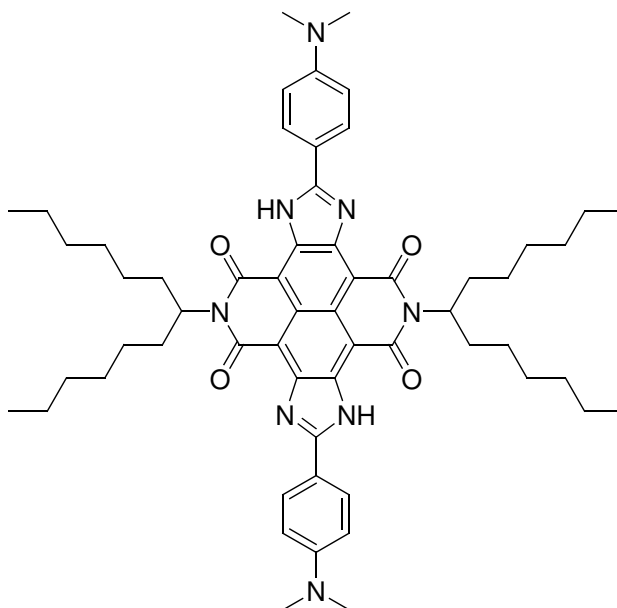
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.8, 27.3, 29.5, 29.5, 32.0, 32.6, 32.7, 40.7, 55.0, 55.3, 112.4, 114.6, 124.1, 128.8, 129.6, 130.9, 153.4, 162.6, 163.9, 164.8, 165.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 303.2 (0.74), 424.6 (0.54), 450.6 (0.91), 558.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 451 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 684.8 nm (1.00).

HRMS ($\text{C}_{49}\text{H}_{67}\text{N}_5\text{O}_4$):
ber. m/z : 790.5227,
gef. m/z : 790.5233. Δ = + 0.0006

2,8-Bis-(1-hexylheptyl)-5,11-bis-(4-dimethylaminophenyl)benzimidazolo[4,5,6,7-lmn]imidazolo[4,5-f][3,8]phenanthrolin-1,3,7,9-tetraon (107)



Ausbeute: 0.023 g (5.1 %) schwarzer pulvriger Feststoff

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.12

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.80 (t, 3J =6.9 Hz, 12H, CH_3), 1.10-1.48 (m, 32H, CH_2),

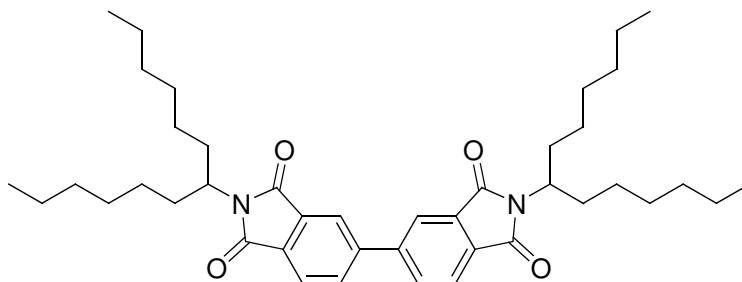
1.92-2.01 (m, 4H, β -CH₂), 2.28-2.43 (m, 4H, β -CH₂), 3.14 (s, 12H, N-CH₃), 5.30-5.40 (m, 2H, CH-N), 6.84 (d, $^3J=8.2$ Hz, 4H, CH_{aryl}), 8.31 ppm (d, $^3J=8.2$ Hz, 4H, CH_{aryl}).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 303.0 (0.78), 460.8 (0.28), 493.6 (0.55), 627.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 493.6$ nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 702.0 nm (1.00).

HRMS (C₅₈H₇₇N₈O₄): ber. m/z : 949.6068,
gef. m/z : 949.6014. $\Delta = -0.0054$

2,2'-Bis-(1-hexylheptyl)-[5,5']biisoindolyl-1,3,1',3'-tetraon (110)



3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäurebisanhydride (2.00 g, 6.70 mmol) wird mit Imidazol (10 g) überschichtet. Es erfolgt Zugabe von 1-Hexylheptylamin (2.98 g, 15.0 mmol) und im Anschluss wird auf 140 °C erhitzt. Dabei entsteht eine Schmelze aus Imidazol. Es wird 1.5 h lang bei 140 °C gerührt und dann wird die Reaktion durch Zugabe von einem Gemisch aus 2 N Salzsäure und Eisessig (1:1, 200 mL) abgebrochen. Es wird dreimal mit Dichlormethan (200 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform als Eluent.

Ausbeute: 2.35 g (52.5 %) bräunliches, viskoses Öl

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.81

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.82 (t, 3J =7.1 Hz, 12H, CH_3), 1.16-1.32 (m, 32H, CH_2), 1.66-1.73 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.02-2.10 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.16-4.23 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.91-7.95 (m, 4H, CH_{aryl}), 8.04 ppm (s, 2H, CH_{aryl}).

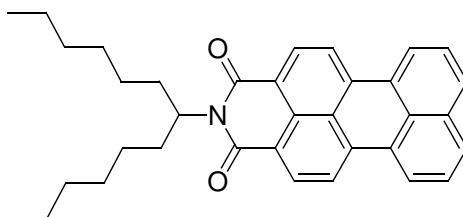
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.2, 22.8, 26.9, 29.2, 31.9, 32.7, 52.8, 122.1, 124.1, 131.8, 133.0, 133.3, 145.4, 168.4, 168.5 ppm.

HRMS ($\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_4$):

ber. m/z :	656.4553,	
gef. m/z :	656.4567.	Δ = +0.0014

4.10 *Darstellung alkynylverbrückter Perylenmonoimidbichromophore und Untersuchung deren optischen Verhaltens*

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**117**)



Unter Wasser- und Sauerstoffausschluss in Stickstoffatmosphäre wird Kupferpulver (2.77 g, 43.6 mmol) in 3-Picolin (400 mL) 5 h bei 85 °C gerührt. Es erfolgt Zugabe von *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**53**) (5.00 g, 8.72 mmol) und es wird 24 h lang unter Rückfluss bei 165 °C erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen, versetzt mit Salzsäurelösung (1.20 L, 2 N) und filtriert das Rohprodukt ab. Dieses wird über Nacht bei 110 °C getrocknet und mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform gereinigt.

Ausbeute: 2.63 g (60.0 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 167 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.85

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3319 (w), 3069 (w), 2954 (s), 2854 (s), 1769 (s), 1732 (m), 1697 (s), 1657 (s), 1592 (s), 1577 (m), 1538 (m), 1506 (w), 1455 (w), 1404 (m), 1352 (m), 1314 (s), 1266 (m), 1246 (m), 1200 (w), 1175 (w), 1140 (w), 1123 (m), 1014 (m), 852 (w), 807 (w), 750 (w), 735 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.83 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 6H, CH₃), 1.19-1.39 (m, 16H, CH₂), 1.84-1.91 (m, 2H, β -CH₂), 2.22-2.30 (m, 2H, β -CH₂), 5.16-5.24 (m, 1H, α -CH), 7.58 (t, ³*J* = 7.8 Hz,

2H, CH_{perylene}), 7.85 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, CH_{perylene}), 8.32 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, CH_{perylene}), 8.35 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 2H, CH_{perylene}), 8.50 ppm (br, 2H, CH_{perylene}).

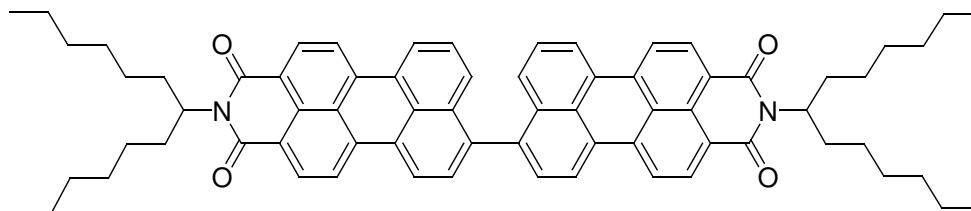
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.3, 119.8, 123.2, 126.7, 127.6, 128.9, 129.6, 130.5, 130.8, 131.6, 134.0, 136.5, 164.1, 165.0$ ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 483 (1.00), 506 nm (0.98).

Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{max}}=483$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 540 (1.00), 568 nm (0.52).

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%): 505.4 (2.1), 504.4 (10.7), 503.4 (26.3) [M^+], 486.4 (4.6) [$M^+ - \text{OH}$], 323.2 (8.6), 322.2 (43.6), 321.2 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 304.2 (4.7), 277.2 (7.3), 276.2 (6.9), 250.2 (4.1).

9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (118)



Kupferpulver (1.99 g, 31.3 mmol) wird in 3-Picolin (10 mL) suspendiert und 12 h bei 80 °C gerührt. Dann erfolgt zugabe von *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**53**) (1.50 g, 2.61 mmol und es wird 24 h lang bei 175 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemperatur abkühlen lassen und es erfolgt Zugabe von Salzsäure (2 N, 50 mL). Der ausfallende Farbstoff wird abfiltriert und über Nacht bei 100 °C getrocknet. Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent. Das Produkt wird nach Entfernung von 0.225 g *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**117**) als zweite Fraktion erhalten.

Ausbeute: 0.367 g (28.0 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

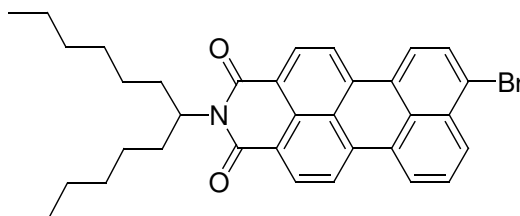
R_f (Kieselgel/Chloroform/*iso*-Hexan 3:1): 0.31

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, 3J = 6.7 Hz, 12H, CH_3), 1.13-1.39 (m, 32H, CH_2), 1.76-1.93 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.14-2.34 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.11-5.25 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}$), 7.43-7.60 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.69 (d, 3J = 7.8 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.42-8.70 ppm (m, 12H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 500 (sh, 0.67), 526.4 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 500 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 596.4 nm.

9-Bromo-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (119)



Eine Suspension von *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**117**) (0.200 g, 0.397 mmol) in Chlorbenzol wird auf 40 °C erhitzt und es erfolgt Zugabe von Br_2 (0.040 μL , 1.60 mmol). Man beobachtet eine sofortige Veränderung der Farbe der Reaktionsmischung von Orangefarben zu Weinrot. Man rührt 2.5 h bei 40 -50 °C. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum destillativ entfernt. Reaktionskontrolle mittels DC (Toluol/Kieselgel) zeigt neben nicht reagiertem Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**117**) **119** als einziges Hauptprodukt. Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform als Eluent.

Ausbeute: 0.208 g (90.0 %)

Schmelzpunkt: 186 - 187 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.75

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.84 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H, CH_3), 1.21-1.42 (m, 16H, CH_2), 1.85-1.93 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.23-2.31 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.16-5.24 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 7.45 (t, 3J = 7.9 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.61 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.81 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.00 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.02 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.08 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.09 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.41 ppm (m br, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

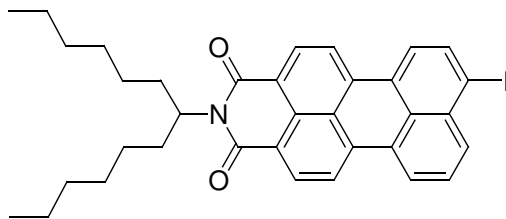
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.4, 120.0, 120.3, 121.8, 123.1, 123.8, 125.8, 127.7, 128.6, 129.2, 129.5, 129.5, 130.8, 131.7, 132.5, 135.6, 135.7, 163.9, 164.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 483 (0.96), 509 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 483 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 540 (1.00), 568 (sh, 0.54) nm.

MS (DEI^+ , 70 eV): m/z (%): 584.4 (15.6), 583.4 (39.5) [M^+], 582.4 (16.3), 581.4 (40.2), 566.3 (6.1) [$M^+ - \text{OH}$], 564.3 (5.6) [$M^+ - \text{OH}$], 503.4 (6.7) [$M^+ - \text{Br}$], 403.1 (8.9), 402.1 (42.7), 401.1 (100.0) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 400.1 (45.2), 399.1 (95.8).

HRMS ($\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{BrNO}_2$):	ber.	m/z : 581.1929,	
	gef.	m/z : 581.1919.	Δ = - 0.0010

9-Iodo-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (122)

Eine Mischung aus *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**117**) (0.500 g, 0.999 mmol), Iod (0.120 g, 0.945 mmol), Orthoperiodsäure (0.113 g, 0.497 mmol), Schwefelsäure (0.2 mL, 30 proz.), Eisessig (1 mL) und Chloroform (0.7 mL) wird 24 h bei 85 °C erhitzt. Es erfolgt erneute Zugabe von Iod (0.120 g, 0.945 mmol), Orthoperiodsäure (0.113 g, 0.497 mmol), Schwefelsäure (0.2 mL, 30 proz.), Eisessig (1 mL) und Chloroform (0.7 mL) und man erhitzt weitere 24 h bei 85 °C.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt Zugabe von etwas Chloroform und man trennt die organische von der wässrigen Phase ab und man behandelt die organische Phase mit ges. Natriumhydrogensulfitlösung. Die wässrige Phase wird dreimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum destillativ entfernt.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform als Eluent. Als erste Fraktion erhält man einen unbekannten schwach-orangefarbenen Vorlauf, höchstwahrscheinlich eine polyiodierte Spezies. Als zweite Fraktion wird das monoiodierte Produkt eluiert.

Ausbeute: 0.367 g (62.5 %)

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.76

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.84 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H, CH_3), 1.22-1.43 (m, 16H, CH_2), 1.87-1.94 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.24-2.31 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.17-5.23 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 7.35 (t, 3J = 7.9 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.53 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.81 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.85 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.91 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.96 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$),

7.99 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, CH_{perylene}), 8.38 ppm (m br, 2H, CH_{perylene}) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.1, 22.6, 27.1, 29.3, 31.8, 32.4, 54.4, 102.9, 120.0, 120.3, 123.3, 123.7, 125.7, 127.8, 128.0, 129.1, 129.3, 129.4, 130.8, 131.6, 134.6, 134.7, 135.4, 138.1, 163.9, 164.8$ ppm.

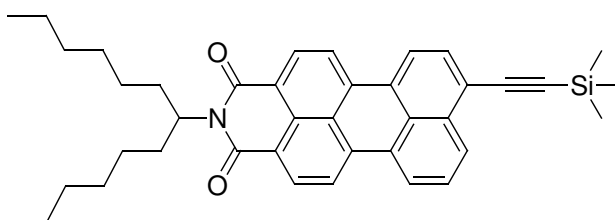
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 485 (0.93), 511 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 485$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 539 (1.00), 578 nm (sh, 0.60).

MS (DEI^+ , 70 eV): m/z (%): 631.7 (3.8), 630.7 (17.7), 629.7 (45.34) [M^+], 503.3 (17.6) [$M^+ - \text{I}$], 449.0 (8.5), 448.0 (42.8), 447.0 (100.0) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 322.1 (4.4), 321.1 (15.6) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{I}$], 320.1 (9.3).

HRMS ($\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{INO}_2$):	ber.	m/z : 629.1791,	
	gef.	m/z : 629.1797.	$\Delta = + 0.0006$

9-(Trimethylsilylalkinyl)-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (120**)**



Unter Wasser- und Sauerstoffausschluss in Stickstoffatmosphäre werden 9-Bromo-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**119**) (1.00 g, 1.72 mmol), CuI (0.016 g, 0.086 mmol), Dichloro-bis(triphenylphosphin)palladium (0.060 g, 0.0170 mmol), Triphenylphosphin (0.045 g, 0.086 mmol), Trimethylsilylacetylen (0.285 mL, 2.06 mmol), Diisopropylamin (25 mL) in DMF (50 mL) suspendiert. Man rührt 12 h bei 70 °C. Nach Beendigung der Reaktion erfolgt Zugabe von gesättigter NaCl-Lösung (200 mL) und es wird dreimal mit Dichlormethan (200 mL)

ausgeschüttelt. Nach Trocknung mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum destillativ entfernt. Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform als Eluent. Damit wird als erste rote Fraktion das Hauptprodukterh

Ausbeute: 0.493 g (47.0 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 162 - 165 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.81

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.36 (s, 9H, TMS- CH_3), 0.80 (t, $^3J=7.1$ Hz, 6H, CH_3), 1.15-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.79-1.90 (m, 2H, CH_2), 2.19-2.28 (m, 2H, CH_2), 5.14-5.21 (m, 1H, α -CH), 7.63 (t, $^3J=7.9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.72 (d, $^3J=7.9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.24 (d, $^3J=8.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.30 (d, $^3J=8.2$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.34 (dd, $^3J=8.2$ Hz, $^4J=2.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.37 (d, $^3J=7.3$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.50 ppm (m br, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

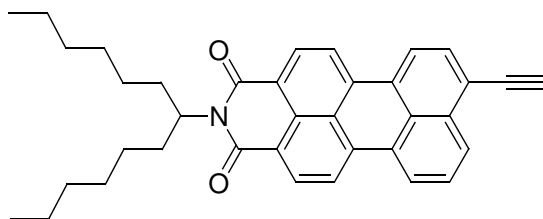
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.25, 14.3, 22.8, 27.2, 29.5, 32.0, 32.7, 54.7, 102.8, 103.3, 120.6, 120.9, 122.9, 123.6, 124.1, 126.6, 127.8, 127.9, 129.2, 129.6, 129.8, 130.0, 131.8, 134.6, 164.3, 165.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 497 (0.92), 524 nm (1.00).

MS (DEI^+ , 70 eV): m/z (%): 601.3 (8.9), 600.3 (24.2), 599.3 (51.8) [M^+], 419.1 (18.9), 418.1 (47.5), 417.1 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

HRMS ($\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{NO}_2^{28}\text{Si}$):	ber.	m/z : 599.3220,	
	gef.	m/z : 599.3223.	$\Delta = +0.0003$

$\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{Si}$ [458.4]:	ber.	C 80.09, H 7.56, N 2.33;
	gef.	C 79.21, H 7.27, N 2.28.

9-(Ethinyl)-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (121)

Unter Wasser- und Sauerstoffausschluss in Stickstoffatmosphäre wird ein Reaktionsgemisch aus Tetrabutylammoniumfluorid (0.050 g, 0.200 mmol), THF (10 mL) und 9-(Trimethylsilylethinyl)-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**120**) (0.100 g, 0.167 mmol) 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird eine dunkelgrüne Lösung erhalten. THF wird anschließend destillativ entfernt und es erfolgt Zugabe von HCl-Lösung (2 N, 20 mL) und es wird dreimal mit Chloroform (20 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels wird das Produkt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform) gereinigt und als erste Fraktion erhalten.

Ausbeute: 0.037 g (84 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 167 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.84

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3307.9 (m), 2954.8 (m), 2922.5 (s), 2854.5 (s), 1690.4 (vs), 1647.4 (vs), 1591.1 (s), 1575.1 (s), 1502.3 (w), 1454.8 (br), 1409.3 (w), 1351.7 (vs), 1292.0 (w), 1246.0 (m), 1173.9 (w), 1107.2 (w), 837.9 (w), 805.5 (m), 750.5 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.82 (t, 3J = 6.5 Hz, 6H, CH_3), 1.18-1.40 (m, 16H, CH_2), 1.82-1.91 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.11-2.31 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.62 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 5.12-5.24 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 7.46 (t, 3J = 7.8 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.57 (d, 3J = 7.8 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.97 (d, 3J = 7.8 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.05 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.10 (d, 3J = 8.2 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.36-8.48 ppm (br, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.8, 27.3, 29.5, 29.9, 32.0, 32.2, 32.7, 54.6, 81.5, 85.1, 120.4, 120.7, 122.3, 122.4, 123.8, 126.2, 127.5, 127.6, 128.8, 129.3, 129.7, 129.8, 131.0, 131.8, 134.4, 135.8, 136.3, 164.2, 165.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 490.1 (0.93), 516.8 nm (1.00).

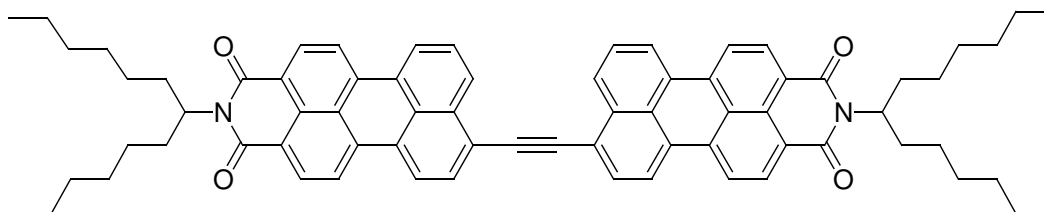
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 547.4 (1.00), 586.5 nm (0.79).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm}}$ = 0.0226/1 cm, CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.99

MS (FAB^+): m/z (%): 530.3 (1.9), 529.3 (8.9), 528.3 (29.8), 527.3 (76.1) [M^+], 348.1 (3.8), 347.1 (16.4), 346.1 (64.7), 345.1 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

HRMS ($\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{NO}_2$):	ber.	m/z : 527.2824,	
	gef.	m/z : 527.2822.	Δ = -0.0002

9[9'-(Ethinyl)-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimidyl]perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**123**)



9-Ethynyl-*N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**121**) (0.174 g, 0.330 mmol), 9-Iodo-*N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**122**) (0.208 g, 0.330 mmol), $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.023 g, 0.033 mmol), Triphenylphosphan (0.011 g, 0.043 mmol), Kupferiodid (0.008 g, 0.043 mmol) werden unter Stickstoffatmosphäre in THF (30 mL) suspendiert bzw. gelöst. Es erfolgt Zugabe von Triethylamin (15 mL) und es wird 12 h unter Rückfluss bei 85 °C erhitzt. Nach Beendigung der

Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und es erfolgt Reinigung mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent.

Ausbeute: 0.240 g (71.1 %) bräunlicher Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform/*iso*-Hexan 3:1): 0.14

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.81 (t, ³J = 7.0 Hz, 12H, CH₃), 1.08-1.40 (m, 32H, CH₂), 1.74-1.92 (m, 4H, β -CH₂), 2.09-2.30 (m, 4H, β -CH₂), 5.04-5.23 (m, 2H, α -CH), 7.58-7.78 (m, 2H, CH_{perylene}), 7.79-7.92 (m, 1H, CH_{perylene}), 8.07-8.77 ppm (m, 14H, CH_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.3, 22.9, 27.2, 27.3, 29.5, 32.0, 32.0, 32.7, 54.8, 95.6, 120.8, 121.0, 123.0, 123.2, 124.1, 126.6, 128.0, 128.1, 129.0, 129.9, 130.0, 130.2, 131.2, 131.9, 134.3, 136.1, 164.2, 165.2 ppm.

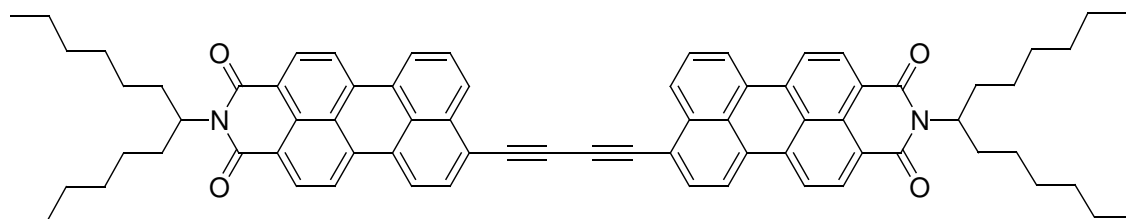
UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 541.0 (108600), 572.6 nm (107000).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 540.5 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 602.4 (1.00), 649.9 nm (0.54).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 540.5 nm, $E_{540.5 \text{ nm}}$ = 0.0096/1 cm, CHCl₃, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.50

HRMS (C₇₂H₇₃N₂O₄):	ber.	m/z : 1029.5565,	
	gef.	m/z : 1029.5576.	Δ = + 0.0011

C₇₂H₇₂N₂O₄ [1029.4]:	ber.	C 84.01, H 7.05, N 2.72;
	gef.	C 83.94, H 7.17, N 2.72.

9,9'-Bis-[ethinyl-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid] (124)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**121**) (0.095 g, 0.180 mmol), $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.013 g, 0.018 mmol), Triphenylphosphan (0.010 g, 0.036 mmol), Kupferiodid (0.010 g, 0.036 mmol) werden vorgelegt und in THF (10 mL) suspendiert. Es erfolgt Zugabe von Triethylamin (5 mL). Anschließend wird mit reinem Sauerstoff überschichtet und über Nacht bei Raumtemperatur rühren lassen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und es erfolgt Reinigung mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) als Eluent.

Ausbeute: 0.076 g (80 %) bräunlicher Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel/Chloroform/*iso*-Hexan 3:1): 0.23

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921.6 (s), 2851.7 (s), 2361.9 (s), 2335.9 (s), 1691.0 (vs), 1649.8 (vs), 1589.6 (s), 15768.3 (s), 1453.3 (br), 1407.9 (w), 1350.4 (vs), 1290.7 (w), 1243.7 (m), 1172.1 (w), 1104.0 (w), 805.5 (m), 750.2 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H, CH_3), 1.16-1.38 (m, 16H, CH_2), 1.81-1.90 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.29 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.15-5.21 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$), 7.74 (t, 3J = 7.8 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 7.90 (d, 3J = 7.8 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.34 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.39 (t, 3J = 7.6 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.45 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.51-8.63 ppm (br, 2H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.3, 22.8, 27.2, 29.5, 32.0, 32.7, 54.8, 81.7, 82.7, 120.9,

121.4, 121.9, 122.9, 124.3, 126.7, 128.1, 128.3, 129.0, 130.1, 130.9, 133.1, 135.2, 157.7, 164.2, 165.2 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 546.4 (sh, 0.91), 564.4 nm (1.00).

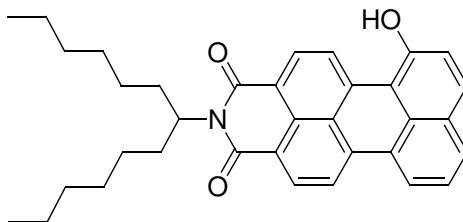
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 500 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 586.5 (1.00), 638.1 nm (0.47).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 500 nm, $E_{500 \text{ nm}}$ = 0.0076/1 cm, CHCl₃, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.46

MS (FAB⁺): m/z (%): 1053.24 (0.38), 1052.57 (0.26) [M^+]

4.11 Synthese und Charakterisierung hydroxylierter Perylenmonoimid-spezies und deren Derivate

7-Hydroxy-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**125**)



N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**117**) (0.500 g, 0.933 mmol) und Natriummethylat (0.242 g, 4.47 mmol) werden in Dimethylsulfoxid (125 mL) suspendiert und 22 h bei 165 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird ges. Kochsalzlösung (250 mL) zugegeben und dreimal mit Diethylether (250 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit ges. Kochsalzlösung (250 mL) und einmal mit Wasser (250 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt. Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Ethanol (50:1) als Eluent.

Als erste Fraktion erhält man nicht umgesetztes *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**117**), als zweite, violette Fraktion das Produkt **125**.

Ausbeute: 0.100 g (19.4 %)

R_f (Kieselgel/Chloroform:Ethanol 50:1): 0.25

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} = 506 nm (breit).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 495 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 578 (1.00), 610 nm (sh.).

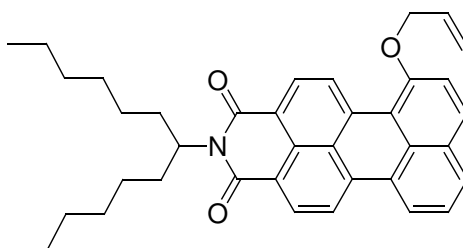
Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 495 nm, $E_{495 \text{ nm}}$ = 0.0304/1 cm, CHCl₃, Referenz S-13 mit Φ

= 1.00): $\Phi = 1.00$

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%): 520.3 (13.1), 519.3 (34.9) [M^+], 502.3 (17.6) [$M^+ - OH$], 338.0 (39.7), 337.0 (100.0) [$M^+ - C_{13}H_{26}$]

HRMS (C₃₅H₃₇NO₃): ber. m/z : 519.2773,
gef. m/z : 519.2746. $\Delta = -0.0027$

7-Allyloxy-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (126)



7-Hydroxy-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**125**) (0.068 g, 0.131 mmol), Allylbromid (0.011 μ L, 0.131 mmol) und Kaliumcarbonat (0.054 g, 0.393 mmol) werden in Aceton (10 mL) gelöst und auf 85 °C erhitzt und unter Beibehaltung dieser Temperatur refluxiert. Es erfolgt eine Reaktionskontrolle mittels DC (Kieselgel, Chloroform:Ethanol 50:1).

Nach 8 h ist die Reaktion beendet. Es wird filtriert, das Lösungsmittel im Filtrat im Vakuum destillativ entfernt und anschließend der verbleibende Feststoff in Dichlormethan gelöst. Die entstandene Lösung wird je einmal mit Natriumhydroxidlösung (2 N), ges. Kochsalzlösung und Wasser gewaschen. Das Dichlormethan wird im Vakuum destillativ entfernt.

Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Chloroform als Eluent. Man erhält als erste Fraktion ein unbekanntes Nebenprodukt und als zweite violette Fraktion das reine Produkt.

Ausbeute: 0.038 g (57 %)

R_f (Kieselgel/Chloroform): 0.65

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.83 (t, 6H, ³J = 7.0 Hz, CH₃), 1.20-1.40 (m, 16 H, CH₂), 1.84-1.91 (m, 2H, β -CH₂), 2.24-2.31 (m, 2H, β -CH₂), 4.93 (d, 2H, ³J = 5.3 Hz, O-CH₂-CH), 5.44 (dd, ³J = 10.6 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, CH₂=CH), 5.57 (dd, 1H, ³J = 17.2 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, CH₂=CH), 6.24 (m, 1H, CH₂-CH=CH₂), 7.37 (d, 1H, ³J = 9.0 Hz, CH_{perylene}), 7.51 (t, 1H, ³J = 7.7 Hz, CH_{perylene}), 7.81 (d, 1H, ³J = 7.8 Hz, CH_{perylene}), 7.83 (d, 1H, ³J = 9.1 Hz, CH_{perylene}), 8.34 (d, 1H, ³J = 8.2 Hz, CH_{perylene}), 8.42 (d, 1H, ³J = 7.3 Hz, CH_{perylene}), 8.55 (br, 2H, CH_{perylene}), 9.33 ppm (d, 1H, ³J = 8.4 Hz, CH_{perylene}).

COSY-NMR (CDCl₃): Kreuzsignale bei δ = (4.93, 6.24), (5.44, 6.24), (5.57, 6.24), (7.37, 7.83), (7.51, 7.81), (7.51, 8.42), (8.34, 8.55), (8.55, 9.33) ppm.

NOESY-NMR: Kreuzungspunkte bei δ = (4.93, 7.37), (7.37, 7.83), (7.51, 7.81), (7.51, 8.42), (8.34, 8.42), (8.34, 8.55).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} = 507 nm (br.)

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 495 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 575 (1.00), 604 nm (0.95).

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 495 nm, $E_{495 \text{ nm}}$ = 0.0317/1 cm, CHCl₃, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

MS (DEI⁺, 70 eV): m/z (%): 560.5 (42.9), 559.5 (100.0) [M^+], 519.4 (36.5) [M^+ - Allyl], 518.4 (87.1), 377.2 (22.9) [M^+ - C₁₃H₂₆], 338.2 (54.5), 337.2 (63.7) [M^+ - C₁₃H₂₆ - Allyl], 336.2 (52.8).

HRMS (C₃₈H₄₁NO₃):	ber.	m/z : 559.3086,	
	gef.	m/z : 559.3068.	Δ = -0.0018

Versuch der Claisen-Umlagerung von 7-Allyloxy-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (126) zu 8-Allyl-7-Hydroxyl-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (127)

7-Allyloxy-N-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4-dicarbonsäureimid (**126**) (0.025 g, 0.045 mmol) wird in Decahydronaphthalin (8 mL) gelöst und 15 h bei 200 °C unter Rückfluss gerührt. Im Laufe der Reaktion wird eine Farbänderung der anfangs orange-rotfarbenen Lösung zu Tiefrot beobachtet. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Das Lösungsmittel wird destillativ im Feinvakuum entfernt.

Reaktionskontrolle erfolgt mittels DC (Kieselgel/Chloroform:Ethanol 100:1) und ergibt drei Produktfraktionen. Diese können säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Ethanol (100:1) als Eluent getrennt werden.

5. Anhang

5.1 Nomenklatur der beschriebenen Verbindungen

Die Benennung der in der Arbeit synthetisierten und diskutierten Perylenfarbstoffe gestaltet sich streng nach den Regeln der IUPAC als ein kompliziertes Unterfangen, da die korrekte Vorgehensweise zur systematischen Nomenklatur für derart verschachtelte Heterocyclen nicht entwickelt und ausgelegt ist. Eine exakte Bezeichnung gelingt nur sehr aufwendig und führt auch nicht in allen Fällen zu einem eindeutigen Ergebnis.

Betrachtet man die Perylenfarbstoffe nach den Regeln der IUPAC, so ist der größte vorhandene Heterocyclus ein Isochinolin. Diese grundlegende Systematik wird jedoch selbst bei CAS nicht konsequent und logisch richtig fortgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit werden aus diesem Grund die hergestellten Verbindungen, soweit es möglich ist nach der IUPAC-Nomenklatur benannt. Bei einigen Farbstoffen, besonders den multichromophoren Farbstoffen, wird dies zunehmend problematisch und es wird auf die in der Literatur übliche Perylennomenklatur ausgewichen.

Zur systematischen Benennung der diskutierten Verbindungen wurde zur Unterstützung das Programm AutoNom 2000 für MDL ISIS/Draw in der Version 2.5 verwendet, das allerdings kompliziertere Heterocyclen nicht mehr benennen kann.

5.2 *Verwendete Einheiten und Abkürzungen*

Å:	Ångström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 100 \text{ pm}$
abs.:	absolut
arom.:	aromatisch
ATR:	Abgeschwächte Totalreflexion
ber.:	berechnet
bzw.:	beziehungsweise
°C:	Temperaturskala in Grad Celsius
CAS:	"Chemical abstract service"
cm⁻¹:	Wellenzahl
δ:	chemische Verschiebung gegen den jeweiligen Standard; gemessen in ppm
DBU:	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC:	Dünnschichtchromatographie
DIBAL	Diisobutylaluminiumhydrid
DMF:	Dimethylformamid
DMPU:	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -propylenharnstoff (<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -propylene urea)
DMSO:	Dimethylsulfoxid
E:	Molarer Extinktionskoeffizient
EI:	Elektronenstoßionisation
eq:	Äquivalent
gef.:	gefunden
ges.:	gesättigt
h:	Stunde
HMBC:	heteronuclear multiple bond coherence
HMPT:	<u>Hexamethylphosphorsäure</u> triamid
HRMS:	"High Resolution Mass Spectroscopy", Hochauflösende Massenspektrometrie
HOMO:	"Highest Occupied Molecular Orbital"
Hz:	Hertz

IR:	Infrarot
IUPAC:	"International Union of Pure and Applied Chemistry"
<i>J</i>:	Kopplungskonstante in Hz
LUMO:	"Lowest Unoccupied Molecular Orbital"
mg:	Milligramm = 10^{-3} g
MHz:	Megahertz = 10^6 Hertz
mL:	Milliliter = 10^{-3} Liter
mmol:	Millimol = 10^{-3} Mol
MS:	Massenspektrometrie
NMP:	1-Methyl-2-pyrrolidinon
NMR:	Magnetische Kernresonanz
nm:	Nanometer = 10^{-9} Meter
ppm:	"Parts per Million"
proz.:	prozentig
<i>R_f</i>:	Retentionsfaktor
s, d, t, q, m:	Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Multiplett (Aufspaltung in NMR)
vs, s, m, w, vw, sh:	"very strong, strong, medium, weak, very weak, shoulder" (in IR-Spektren)
sog.:	sogenannt
TMS:	Tetramethylsilan
UV:	Ultraviolett
UV/Vis:	Absorptionsspektroskopie im ultravioletten/sichtbaren Bereich
z.B.:	zum Beispiel

5.3 *Abbildungsverzeichnis*

Abbildung 1: Synthese von 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (S-13).....	2
Abbildung 2: Beispiele für Perylenfarbstoffe mit veränderter Lage der Absorption.....	4
Abbildung 3: Einstufige Synthese von Perylenfarbstoffen mit lateraler Ringerweiterung nach A. Obermeier.....	5
Abbildung 4: Übersicht Absorptionsspektren der Farbstoffe 4, 5, 6 und 7.....	6
Abbildung 5: Produkte der Umsetzung von S-13 mit Natriumamid und Benzonitril mit korrekter Fünfring-Struktur.....	10
Abbildung 6: ¹ H-NMR-Spektrum von 8.....	13
Abbildung 7: Beispiele für Perylenfarbstoffe mit Substitution benachbart zur Carbonylgruppe.....	15
Abbildung 8: Protonierte und deprotonierte Perylenderivate 4 und 8.....	16
Abbildung 9: Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum von 4a bzw. 8a (Bereiche ohne Signale sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen).....	17
Abbildung 10: Aromatenbereich des ¹³ C-Spektrum von 4a bzw. 8a, klein eingefügt der von 4 bzw. 8.....	18
Abbildung 11: COSY-NMR-Spektrum (links) und Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum mit Signalen der α -CH-Gruppen (rechts) von 4b bzw. 8b	19
Abbildung 12: Aromatenbereich des ¹³ C-Spektrum von 4b bzw. 8b und klein eingefügt Spektrum von 4 bzw. 8.....	20
Abbildung 13: ¹ H-NMR-Spektrum und Strukturformel des durch Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid entstehenden Farbstoff 12.....	21
Abbildung 14: Methylierung der Strukturisomere 9a und 9b.....	22
Abbildung 15: Vergleich der Strukturformeln der Aceanthrengrünfarbstoffe und ihrer Phenylimidazolanaloge 9b und 6.....	23
Abbildung 16: Lateral erweiterte Perylenfarbstoffe mit Variation des optischen Verhaltens durch Einführung von Donorsubstituenten.....	26
Abbildung 17: Absorptionsspektren von 8 und der Methoxyderivate 14 bis 17 mit verändertem optischen Verhalten.....	27
Abbildung 18: Fluoreszenzspektren 8 und der Methoxyderivate 14 bis 17 mit verändertem optischen Verhalten.....	28

Abbildung 19: Synthese von 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-formylphenyl)-imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (20).....	29
Abbildung 20: Halogenderivate der Farbstoffe mit lateraler heterocyclischer Ringerweiterung als potentielle Kupplungspartner in metallorganischen Reaktionen.....	31
Abbildung 21: Optische Spektren von 26a und 26b im Vergleich mit 9a und 9b.....	33
Abbildung 22: Rosenmund-von Braun-Reaktion der Bromphenylimidazolderivate 22 und 24	35
Abbildung 23: Synthese des Biarylfarbstoff 29 durch Suzuki-Miyaura-Reaktion an 22 und Zuordnung der neuen NMR-Signale.....	36
Abbildung 24: Synthese von Farbstoff 30 durch Sonogashira-Reaktion aus 22 und TMS-Acetylen 38	
Abbildung 25: Substitutionsreaktion von 8 durch Umsetzung mit Benzylbromidderivaten.....	41
Abbildung 26: Synthese von 4-(p-Formylbenzyl)-2,11-bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (37).....	43
Abbildung 27: Synthese aliphatisch substituierter Phenylimidazolfarbstoffe durch Umsetzung in DMPU.....	46
Abbildung 28: Synthese stickstoffalkylierter Phenylimidazolfarbstoffe mit endständiger Alkinfunktion.....	49
Abbildung 29: Synthese stickstoffalkylierter Phenylimidazolfarbstoffe mit endständigem Halogenatom.....	50
Abbildung 30: Perylenmonoimidmonoanhydrid (MIMA).....	53
Abbildung 31: Synthese von 54 und 55 durch einseitige Verseifung von 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (8)	54
Abbildung 32: Optische Spektren des einfach verseiften Phenylimidazolfarbstoffs 54 im Vergleich mit den Absorptionsspektrum von 8.....	55
Abbildung 33: Grenzorbitale [HOMO (links) und LUMO (rechts)] von 54 aus DFT-Rechnung	56
Abbildung 34: Synthese des unsymmetrisch substituierten Phenylimidazolfarbstoffs 56.....	56
Abbildung 35: Diels-Alder-Reaktion von 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (8) mit Maleinsäureanhydrid.....	59
Abbildung 36: Optische Spektren von 60 und Vergleich mit den Absorptionsspektren von S-13 und 8.....	60
Abbildung 37: Kondensationsreaktion von 60 mit 2-Amino-5-iodopyridin und Bildung von 61.....	61

Abbildung 38: Selektive elektrophile Bromierung von 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (8)	64
Abbildung 39: Optische Spektren der monobromierten Produkte 62a und 62b und der dibromierten Produkte 63a und 63b	65
Abbildung 40: Derivatisierung von Polyvinylalkohol über Polymeranaloge Reaktion mit den Phenylimidazolfarbstoffen 20 und 37	67
Abbildung 41: Optische Spektren von 64 und 65 in wässriger Lösung	68
Abbildung 42: Aufspaltung der Energieniveaus über eine Excitonen-Wechselwirkung nach Davydow (links) und mögliche Anordnung der elektronischen Übergangsmomente nach Förster (rechts)	69
Abbildung 43: Größenverteilung der Nanopartikel 64 und 65 in Wasser bestimmt mit der DLS-Methode	70
Abbildung 44: Konzentrierte und verdünnte wässrige Lösungen von 64 (jeweils rechts) und 65 (jeweils links)	71
Abbildung 45: Festkörperfluoreszenz- (rechts) und Fluoreszenzanregungsspektren (links), schwarz: 65 auf handelsüblichen Kopierpapier, magenta: 65 auf Aluminiumoxid-DC-Platten, hellblau: 64 auf handelsüblichen Kopierpapier	72
Abbildung 46: Synthese fluoreszierender Nanopartikel auf Basis der Phenylimidazolfarbstoffe	74
Abbildung 47: Fluoreszierende Nanopartikel mit Chloroform überschichtet	74
Abbildung 48: Absorptions- (links) and Fluoreszenzspektrum (rechts): rot: Cabosil® -Partikel in Ethanol. grün (von rot überdeckt): HDK T40-Partikel. Blau: Cabosil® -Partikel in Wasser. Magenta: Silica 60-Partikel in Chloroform. Schwarz: 41 in Chloroform	75
Abbildung 49: Hydroborierung von 41 und Bildung des Hydroxyderivats 69	76
Abbildung 50: Synthese von 2-(4-Bromomethylbenzyl)-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (73)	81
Abbildung 51: Bichromophor 74 aus 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon und N-(4-Bromomethylbenzyl)-N'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid	82
Abbildung 52: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 74 und durch Addition der Einzelspektren der Edukte berechnetes Vergleichsspektrum	83
Abbildung 53: Synthese von 2-(1-Hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-	

tetraon (77).....	84
Abbildung 54: Synthese des Bichromophors 78.....	85
Abbildung 55: Absorptionsspektrum von 78 in Abhängigkeit von der Konzentration.....	86
Abbildung 56: Vergleich des NMR-Spektrums des Bichromophor 74 mit den NMR-Spektren der Ausgangsverbindungen.....	87
Abbildung 57: Synthese der bichromophoren Systeme 80 und 81 über Sonogashira-Reaktion.....	89
Abbildung 58: Optische Spektren der bichromophoren Systeme 80 (schwarz) und 81 (magenta)...	90
Abbildung 59: Synthese des Perylenalkinderivats 83.....	91
Abbildung 60: Synthese des bichromophoren Systems 84 über Sonogashira-Reaktion.....	92
Abbildung 61: Optische Spektren des bichromophoren Systems 84 (schwarz) und Vergleich mit dem Absorptionsspektrum von 81 (magenta).....	93
Abbildung 62: Synthese der bichromophoren Systeme 86 und 87 über Klick-Reaktion.....	95
Abbildung 63: Optische Spektren der bichromophoren Systeme 86 (schwarz) und 87 (magenta)...	97
Abbildung 64: Synthese der bichromophoren Systeme 88 und 89 über Glaser-Kupplung.....	98
Abbildung 65: Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsspektren von 88	99
Abbildung 66: Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzspektren von 88	100
Abbildung 67: Optische Spektren des bichromophoren Systems 89 und Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des Edukts.....	101
Abbildung 68: Orthogonaler Bichromophor bestehend aus einer Benzoperylen- und einer Perylenbisimideinheit.....	103
Abbildung 69: Synthese des orthogonalen bichromophoren Systems 92.....	105
Abbildung 70: Optische Spektren des orthogonalen bichromophoren Systems 92.....	106
Abbildung 71:	107
Abbildung 72: Versuchte Synthese des Bichromophors 96 und tatsächliche Bildung des Bichromophors 97	108
Abbildung 73: Optische Spektren des Bichromophors 97 (groß), destruktiver Excitoneneffekt und resultierender verkleinerter Extinktionskoeffizient pro Chromophor.....	109
Abbildung 74: Synthese des orthogonalen Bichromophors 99 über eine Kondensationsreaktion in Chinolin.....	111
Abbildung 75: Synthese des orthogonalen Bichromophors 100 über Sonogashira-Reaktion.....	112
Abbildung 76: ¹ H-NMR-Spektrum des Bichromophors 100 mit Zuordnung der Signale im Aromatenbereich.....	113

Abbildung 77: ¹ H-NMR-Spektrum des Bichromophors 100 mit Zuordnung der Signale im Aromatenbereich.....	113
Abbildung 78: Optische Spektren der Bichromophore 99 und 100 mit entarteter Absorption, Vergleich mit den Absorptionsspektren der Edukte 60 und 61.....	115
Abbildung 79: Synthese der lateral heterocyclisch ringerweiterten Naphthalinbisimidderivate 103 und 104 durch Umsetzung von 102 mit Natriumamid und Benzonitril.....	118
Abbildung 80: Absorptionsspektren der lateral heterocyclisch ringerweiterten Naphthalinbisimidderivate 103 und 104 und Vergleich mit dem Spektrum des Edukts 102.....	119
Abbildung 81: Absorptionsspektren der lateral heterocyclisch ringerweiterten Naphthalinbisimidderivate 103 und 104.....	120
Abbildung 82: Durch Umsetzung von 102 mit Natriumamid und verschieden aromatischen Nitrilen erhaltene lateral heterocyclisch ringerweiterte Naphthalinbisimidderivate 105, 106 und 107.....	121
Abbildung 83: Absorptionsspektren der lateral heterocyclisch ringerweiterten Naphthalinbisimidderivate 106 und 107.....	122
Abbildung 84: Fluoreszenz von 106 in unterschiedlichen Lösungsmitteln.....	123
Abbildung 85: Fluoreszenz von 107 in unterschiedlichen Lösungsmitteln.....	124
Abbildung 86: Versuch der lateralen Ringerweiterung von 53 durch Umsetzung mit Natriumamid und Benzonitril.....	125
Abbildung 87: Versuch der lateralen Ringerweiterung von 108 durch Umsetzung mit Natriumamid und Benzonitril.....	126
Abbildung 88: Versuch der lateralen Ringerweiterung von 111 durch Umsetzung mit Natriumamid und Benzonitril.....	127
Abbildung 89: Versuch der lateralen Ringerweiterung von Terephthalonitril (114) durch Umsetzung mit Natriumamid und Benzonitril.....	128
Abbildung 90: Synthese von N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (117) und 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (118).....	129
Abbildung 91: Synthese von 9-(Ethinyl)-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (121)	132
Abbildung 92: Synthese der alkynylverbrückten Perylenmonoimidbichromophore 123 und 124...	134
Abbildung 93: Absorptionsspektren der Perylenmonoimidchromophore 118, 123 und 124 und Vergleich zu 117.....	135
Abbildung 94: Synthese von 7-Hydroxy-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (125)	136
Abbildung 95: Absorptions- und Emissionsspektren von 7-Hydroxy-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-	

dicarbonsäureimid (125) und der durch Zugabe von DBU erhaltenen deprotonierten Form.....	137
Abbildung 96: Schematische Darstellung des Protonentransfers nach Förster und Weller, M-OH und M-O - sind die Moleküle im Grundzustand, die Moleküle im angeregten Zustand sind mit * gekennzeichnet.....	138
Abbildung 97: Absorptions- (blau), Emissions- (grün) und Fluoreszenzanregungsspektrum (rot) von 7-Hydroxy-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (125) nach intermolekularem Protonentransfer-Mechanismus. Das Absorptionsspektrum des Lösemittel-Basengemischs ist pink eingezeichnet.....	139
Abbildung 98: Synthese von 7-Allyloxy-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (126) und Zuordnung der Spinsysteme in der NMR-Spektroskopie.....	140
Abbildung 99: Geplante Umlagerung von 7-Allyloxy-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (126) zu 8-Allyl-7-Hydroxyl-N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (127).....	141
Abbildung 100: Thermochromie der Absorption des Perylenbisimids S-13 (groß), Isosbestischer Punkt bei 503 nm (links oben), Temperaturabhängigkeit der zugehörigen Gleichgewichtskonstante	143
Abbildung 101: Thermochromie der Fluoreszenzspektren des Perylenbisimids S-13 in Chloroform	144
Abbildung 102: Formale Möglichkeiten, um eine sterische Beanspruchung durch die Wasserstoffatome in der Bay-Region zu minimieren: A: Verdrillung, B: Staffelung, C: Verschiebung einzelner Kohlenstoffatome.....	146
Abbildung 103: Berechnete Geometrie von PBIpl und PBIdf, links: Ansicht von schräg oben, rechts: Seitenansicht.....	147
Abbildung 104: Thermochromie der optischen Spektren des Perylenbisimids 130 in Chloroform, links: Temperaturabhängige Absorptionsspektren zwischen 20 und 50 °C in Schritten von 5 °C, rechts: Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren zwischen 20 und 50 °C in Schritten von 5 °C.	148

5.5 *Lebenslauf*

Persönliche Angaben

<i>Name</i>	Simon Kinzel
<i>Geburtsdatum</i>	17.10.1979
<i>Geburtsort</i>	Tübingen
<i>Familienstand</i>	verheiratet, ein Kind
<i>Staatsangehörigkeit</i>	deutsch

Berufliche Erfahrung

<i>seit 05/2007</i>	Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Langhals an der Ludwig-Maximilians-Universität München
	Thema: „Perylenfarbstoffe mit lateraler heterocyclischer Ringerweiterung“

Universitäre Ausbildung

<i>04/2003 – 03/2007</i>	Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität München Fachrichtung Chemie (Diplom) erfolgreiches Diplom im März 2007 Gesamtnote: „gut“ (1.9) Wahlfach: Makromolekulare Chemie
<i>10/2000 – 03/2003</i>	Studium an der Technischen Universität München Fachrichtung Chemie (Diplom) Erfolgreiches Vordiplom im Oktober 2002 Gesamtnote: „befriedigend“ (2.8)

Zivildienst

09/1999 – 07/2000 Heilpädagogisches Centrum Augustinum München – Tagesbetreuung von Menschen mit geistiger Behinderung

Schulausbildung

09/1990 – 06/1999 Hohenzollerngymnasium Sigmaringen
Allgemeine Hochschulreife
Gesamtnote: „sehr gut“ (1.2)

09/1989 – 07/1990 Geschwister-Scholl-Schule Sigmaringen

09/1986 – 07/1989 Grund- und Hauptschule Winterlingen

Zusatzqualifikationen

Sprachkenntnisse Englisch (fließend in Wort und Schrift)
Französisch (fortgeschrittene Kenntnisse)

Weiterbildungen

10/2007 – 12/2007 Betriebswirtschaftliches Grundwissen

04/2008 – 07/2008 Marketing und Vertrieb (IHK)

03/2008 Messeseminar Bayern Innovativ

10/2008 Wochenkurs Projektmanagement

EDV – Kenntnisse sehr gute Windows und MS Office – Kenntnisse, Systemadministrator während der Promotion, Varian Cary WIN UV 3.0, Varian Cary Eclipse 1.1

Administrative Aufgaben im Arbeitskreis

Planung und Durchführung der Messeauftritte:

- *Analytica*, München, April 2008

- *Hannovermesse*; Hannover, April 2008,
- *Laser - World of Photonics*, Shanghai, März 2008,
- *Hannovermesse*, Hannover, April 2009,
- *Achema*, Frankfurt, Mai 2009
- *Laser -World of Photonics*, München, Mai 2009

Tätigkeiten neben Beruf und Studium

08/2000 – 10/2009	Heilpädagogisches Centrum Augustinum Aushilfstätigkeit bei der Betreuung von Menschen mit geistiger Behinderung
10/2005 – 04/2007	Aral Center Wolfgang Tulach e.K. Aushilfstätigkeit im Verkauf und der Bestandshaltung
05/2003 – 12/2003	ARWE Autowasch GmbH Autopflege und Transport im Auftrag von SIXT und BMW

Patente und Veröffentlichungen

- H. Langhals, A.J. Esterbauer, S. Kinzel, *New. J. Chem.* **2009**, 33, 1829-1832.
- H. Langhals, A. Obermeier, S. Kinzel, '*Diazepinoperylene*',
Ger Offen. DE 102007059683.0 (12.12.**2007**)
- H. Langhals, S. Kinzel, A. Obermeier, '*Imidazoloperylenbisimide*',
Ger. Offen. DE 102008061452.1 (10.12.**2008**)
- H. Langhals, S. Kinzel, A. Obermeier, '*Fluorescent Heterocyclic Annellated Perylene*',
PCT WO2009/074675 A1 (18.06.**2009**)
- H. Langhals, A.J. Esterbauer, S. Kinzel, '*Rot leuchtende SiO₂-Fluoreszenzpigmente und –
Nanopartikel*', *Ger. Offen.* DE 102009013992.3 (19.03.**2009**)
- H. Langhals, S. Kinzel, '*Die berührungslose Temperaturmessung durch chemische
Fluoreszenzthermometer*', *Ger. Offen.* DE 102009032847.5 (13.07.**2009**)

- 1 J. Falbe, M. Regitz, *Römpf Chemie Lexikon*, Band 2, 10. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**, 1280-1284.
- 2 H. Zollinger, *Color Chemistry*, 3rd edition, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2003**.
- 3 A. Bayer, A. Emmerling, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1870**, 3, 514-517.
- 4 M. Kardos, *Ger. Offen.* DE 276357 A, 14. Juni **1913**; *Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr.* **1917**, 12, 492; *Chem. Abstr.* **1914**, 8, 3243.
- 5 G. Geissler, H. Remy, *Hoechst AG, Ger. Offen.* DE 1130099 B1, 24. Mai **1962**; *Chem. Abstr.* **1962**, 57, P11346f.
- 6 A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927-2934.
- 7 S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225-230.
- 8 H. Langhals, J. Karaolin, L.B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 2919-2922.
- 9 H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, 44A, 1189-1193.
- 10 H. Langhals, *Heterocycles*, **1995**, 40, 477-500.
- 11 H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1309-1343.
- 12 W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, VCH, Weinheim, **1993**.
- 13 H. Langhals, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1980**, 28, 716-718.
- 14 M. P. O'Neil, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines III, M. R. Wasielewski, *Science* **1992**, 257, 63-65.
- 15 H. Schott, D. v. Cunov, H. Langhals, *Biochem. Biophys. Acta* **1992**, 1110, 151-157.
- 16 L. Feiler, H. Langhals, K. Pollborn, *Liebigs Ann.* **1995**, 1229-1244.
- 17 F. O. Holtrup, G. R. J. Muller, H. Quante, S. De Feyter, F. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 219-225.
- 18 H. Langhals, G. Schönmann, L. Feiler, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6423-6424.
- 19 H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365-380.
- 20 M. Rauscher, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2006**.
- 21 W. König, *J. Prakt. Chem.* **1925**, 112, 1-36.
- 22 W. Ismailsky, Dissertation, Universität Dresden, 1913.
- 23 M.J.S. Dewar, R.C. Dougherty, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, 1st ed., Plenum Press, New York, **1975**, S.410-418; ISBN 0-306-20010-4.
- 24 A. Obermeier, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2008**.
- 25 H. Langhals, A. Obermeier, S. Kinzel, 'Diazepinoperylene', *Ger Offen.* DE 102007059683.0 (12.12.2007)
- 26 M. Adachi, Y. Nagao, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2107-2114.
- 27 H. Langhals, S. Sprenger, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 481-486.
- 28 H. Langhals, H. Bastani-Oskouei, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 597-602.
- 29 H. Langhals, H. Jaschke, U. Ring, P. v. Unold, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 143-145.
- 30 Y. Li, Y. Li, J. Li, C. Li, X. Liu, M. Yuan, H. Liu, S. Wang, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 8378-8385.
- 31 W. P. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1904**, 26, 1484-1512.
- 32 Calculation code of MNDO: M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899. Parameterisation of MNDO (AM1): J. J. P. Stewart, program MOPAC 6.0; parameter PRECISE.
- 33 N. Binding, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1822-1833.
- 34 K. Matsuda, I. Yanagisawa, Y. Isomura, T. Mase, T. Shibamura, *Synthetic Comm.* **1997**, 24, 2393-2402.
- 35 S. Nakazono, S. Easwaramoorthi, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *Org. Lett.* **2009**, 23, 5426-5429.
- 36 M. Koenemann, PCT WO 2009024512 A1 (26.02.2009).
- 37 H. Langhals, G. Schönmann, K. Polborn, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5290-5303.
- 38 W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 969-986; W. Rettig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 971-988.
- 39 A. W. White, R. Almasy, A. H. Calvert, N. J. Curtin et al, *J. Med. Chem.* **2000**, 43, 4084-4097.
- 40 O. Ouari, F. Chaliel, R. Bonaly, B. Pucci, P. Tordo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 2299-2307.
- 41 D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, G. W. Rayner-Canham, *Inorg. Chim. Acta*, **1969**, 406-410.
- 42 J. Reedijk, J. K. de Ridder, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1976**, 12, 585-590.
- 43 A. Pongratz, *Monatsh. Chem.* **1927**, 48, 585-591.
- 44 M. J. Ahrens, M. J. Fuller, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2684-2686.
- 45 H. A. Staab, R. Reimann-Haas, P. Ulrich, C. Krieger, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 2808-2826.
- 46 N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483.
- 47 C. Kohl, T. Weil, J. Qu, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5297-5310.
- 48 J.-H. Li, Q.-M. Zhu, Y.-X. Xie, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 10888-10895.
- 49 K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467.
- 50 S. R. Loewe, K. Tomizaki, F. Chevalier, S. Jonathan, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2002**, 6, 626-642.
- 51 F. Nolde, W. Pisula, S. Müller, C. Kohl, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3715-3725.
- 52 R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **2004**, ISBN 3-8274-1579-9.

- 53 T. Mukhopadhyay, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta*, **1982**, 39, 385-391.
- 54 N. Guennouni, F. Lhermitte, S. Cocharde, B. Carboni, *Tetrahedron* **1995**, 51, 6999-7018.
- 55 H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 529-535.
- 56 H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 998-1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 952-955.
- 57 H. Langhals, A. Obermeier, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 6144-6151.
- 58 E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4616-4625.
- 59 Kalinin, M. Speckbacher, H. Langhals, L. B.-Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 172-174.
- 60 H. Langhals, S. Poxleitner, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 797-800.
- 61 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2002**.
- 62 P. Rajasingh, R. Cohen, E. Shirman, L. J. W. Shimon, B. Rybtchinski, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5973-5979.
- 63 (a) G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R. A. Schoonheydt, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2002**, 51, S. 91-138; (b) P. Behrens, G. D. Stucky, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Volume 7: Solid-State Supramolecular Chemistry: Two- and Three-Dimensional Inorganic Networks*, ed. G. Alberti and T. Bein, Pergamon Press, Oxford, **1996**, S. 721.
- 64 T. Pust, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2009**.
- 65 Th. Förster, *Pure Appl. Chem.* **1962**, 4, 121-134.
- 66 a) A. S. Davydov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **1948**, 18, 210-218; [*Chem. Abstr.* **1949**, 43, 4575f]; b) A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitation* (Hrsg.: H. Kasha, M. Oppenheimer, Jr), McGraw-Hill, New York, **1962**.
- 67 a) G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R. A. Schoonheydt, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, 51, 91-138 b) P. Behrens, G. D. Stucky in *Comprehensive Supramolecular Chemistry: Solid-State Supramolecular Chemistry, Vol. 7* (Eds.: J. L. Atwood, D. D. MacNicol, J. E. D. Davies, F. Vçgtle, G. Alberti, T. Bein), Pergamon Press, Oxford **1996**, S. 721.
- 68 a) Y. Park, K. Kuroda, C. Kato, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3071; b) L. Ukrainczyk, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, S. A. Boyd, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2668; c) S. Bonnet, C. Forano, A. de Roy, P. Maillard, M. Momenteau, J. P. Besse, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1962-1968; d) H. Tagaya, A. Ogata, T. Kuwahara, S. Ogata, M. Karasu, J. Kadokawa, K. Chiba, *Microporous Mesoporous Mater.* **1996**, 7, 151-158; e) J. Bauer, P. Behrens, M. Speckbacher, H. Langhals, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 241-248; f) A. Burns, O. Hooisweng, U. Wiesner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 1028-1042; g) U. Wiesner, *235th ACS National Meeting*, New Orleans, LA, United States, **2008**; [*Chem. Abstr.* **2008**, AN391832].
- 69 H. Langhals, A. J. Esterbauer, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 4793-4796.
- 70 B. D. Karstedt, *Ger. Offen.* DE 2307085, **1973**; [*Chem. Abstr.* **1974**, 80, 16134].
- 71 H. Langhals, A. J. Esterbauer, S. Kinzel, *New. J. Chem.* **2009**, 33, 1829-1832.
- 72 H. C. Brown, E. F. Knights, C. G. Scouten, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7765-7770.
- 73 H. C. Brown, M. W. Rathke, M. M. Rogic, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 5038-5040.
- 74 A. Goetzberger, W. Greubel, *Appl. Phys.* **1977**, 14, 123-139.
- 75 S. Dähne, U. Resch-Genger, O. S. Wolfbeis (eds.) *Near-Infrared Dyes for High Technology Applications*, NATO ASI Series, 3. High Technology - Vol. 52, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1998**, ISBN 0-7923-5101-0.
- 76 C. Gueymard *The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models*, *Solar Energy*, Volume 76, Issue 4, April **2004**, 423-453.
- 77 J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3. Auflage, Springer, Berlin, **2006**.
- 78 S. E. Braslavsky, Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC recommendations 2006), *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 293-465. S. 322.
- 79 A. Szajli, J. Wölfling, E. Meinjek, R. Minorics, *Steroids* **2006**, 71, 141-153.
- 80 H. Tröster, *Dyes Pigm.* **1983**, 4, 171-177.
- 81 H. Langhals, S. Saulich, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5630-5643.
- 82 H. Langhals, R. Ismael, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1915-1917.
- 83 H. Langhals, A. J. Esterbauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, im Druck.
- 84 R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 742-754.
- 85 H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2056-2075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 2004-2021.
- 86 C. Nolte, P. Mayer, B. F. Straub, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2147-2149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 26, 795-806.
- 87 B. H. M. Kuipers, G. C. T. Dijkmans, S. Groothuys, P. J. L. M. Quaedflieg, *Synlett* **2005**, 20, 3059-3062.
- 88 A. J. Esterbauer, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2010**.
- 89 T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, 6. Folge, 2, 55-75. *Chem. Abstr.* **1949**, 43, 31172.
- 90 H. Langhals, S. Poxleitner, O. Krotz, T. Pust, A. Walter, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4559-4562.

- 91 H. Langhals, W. Jona, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2110-2116.
- 92 L. B.-Å. Johansson, H. Langhals, unpublished results
- 93 H. Langhals, P. von Unold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2436 –2439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2234-2236.
- 94 a) A. S. Fomine, L. Fomina, V. Garcia, R. Gavino, *Polymer* **1998**, *39*, 6415 – 6421; [*Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 316647], b) E. F. Bondarenko, V. A. Shigalevskii, Y. E. Gerasimenko, *Russ. J. Org. Chem.* **1979**, *15*, 2520 –2525, c) Y. E. Gerasimenko, V. A. Shigalevskii, E. F. Bondarenko, G. V. Semenyumk, *Zh. Org. Khim.* **1972**, *8*, 626 –631; [*Chem. Abstr.* **1972**, *77*, 5230z], d) H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streck, *Liebigs Ann. Chem.* **1937**, *531*, 1–159, e) F. Wuerthner, S. Ahmed, C. Thalacker, T. Debaerdemaeker, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4742 –4750.
- 95 H. Langhals, H. Jaschke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2815-2824.
- 96 H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist *et al.*, *Nature* **2000**, *404*, 478-481.
- 97 C. Röger, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8070-8075.
- 98 H. Langhals, *Ger. Offen.* DE 4338784 A1, 18. Mai **1995**; *Chem. Abstr.* **1995**, *123*, P202037m.
- 99 H. Langhals, J. Büttner, P. Blanke, *Synthesis*, **2005**, *3*, 364-366.
- 100 F. Süßmeier, H. Langhals, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 607-610
- 101 H. Langhals, F. Süßmeier, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 309-311.
- 102 L. Feiler, *Farbstoffe auf der Basis von Perylen-3,4-dicarbonsäure*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1995**.
- 103 T. J. Wallace, A. Schriesheim, N. Jacobson, *Chemistry and Industry* **1964**, *29*, 1316-1317.
- 104 Th. Förster, *Naturwiss.* **1949**, *36*, 186-187.
- 105 Th. Förster, *Z. Elektrochem.* **1950**, *54*, 42-46.
- 106 Th. Förster, *Z. Elektrochem.* **1950**, *54*, 531-535.
- 107 A. Weller, *Z. Elektrochem.* **1957**, *61*, 956.
- 108 D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 85. Auflage, CRC Press, New York, **2004-2005**.
- 109 E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, vol. , Academic Press, London **1964**, LCCC63-12392.
- 110 a) D. M. Donaldson, J. M. Robertson, J. G. White, *Proc. Royal Soc. London, Ser. A: Math., Phys. and Eng. Sc.* **1953**, *220*, 311-321. b) A. Camerman, J. Trotter, *Royal Soc. London, Ser. A: Math., Phys. and Eng. Sc.* **1964**, *279*, 129-146.
- 111 G. N. Shilstone, C. Zannoni, C. A. Verachini, *Liq. Cryst.* **1989**, *6*, 303-317.
- 112 Dupont de Nemours, Technical Bulletin CL 857; siehe auch www.solvaychemicals.com (14.07.2009).
- 113 P. Osswald, M. Reichert, G. Bringmann, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3403-3411.
- 114 M. R. Hansen, T. Schnitzler, W. Pisula, R. Graf, K. Müllen, H. W. Spiess, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4691-4695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 4621-4624.
- 115 H. Langhals, *Zeitschr. Analyt. Chem.* **1982**, *310*, 427-428.
- 116 H. G. O. Becker, W. Berger, *et al.*, *Organikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- 117 H. Langhals, *Anleitung Polymerpraktikum*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2009**.
- 118 H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 733-748.
- 119 H. Langhals, Betriebsanweisung (arbeitsplatz- und tätigkeitsbezogen) Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1997**.
- 120 H. Langhals, A. Obermeier, Betriebsanweisung (arbeitsplatz- und tätigkeitsbezogen) Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.